

# PAINEL 3

## *Implantação de Novas Metodologias Analíticas (Determinação de Fluoreto)*

**Carlos Roberto Martoreli Dias**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

**José Antonio Pires de Mello**

Orientador, Químico

**Nilza Maria Miranda de Oliveira**

Co-orientadora, Química

### 1. INTRODUÇÃO

Devido ao número elevado de análises químicas realizadas no CETEM, há uma necessidade periódica de revisão e implantação de novos métodos analíticos. Para facilitar o processo de atualização e execução das análises químicas, com maior controle de qualidade, obtendo resultados rápidos e confiáveis, foi planejada a criação de um banco de dados para métodos de análises químicas.

### 2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é estudar o método de análise química através de potenciometria, utilizando-se eletrodo seletivo de íon para análises de fluoreto.

### 3. METODOLOGIA E RESULTADOS

A metodologia aqui apresentada resultou de pesquisa bibliográfica (1, 2), bem como da experiência anterior do CETEM na área de análise química. Para realização deste trabalho, utilizou-se um potenciostato de fabricação METRONAL equipado com um eletrodo seletivo de íon.

Inicialmente foi traçada a curva de calibração do equipamento, que consistiu num gráfico monolog, no qual se plota as concentrações (ppm) conhecidas da solução padrão e, na escala linear do gráfico, plotam-se os valores correspondentes ao potencial de eletrodo (mV). Esses valores foram obtidos através de leitura no potenciostato. Com a curva de calibração, pode-se perfeitamente determinar a concentração do íon na solução teste. Para isso, basta apenas, efetuar a leitura (no potenciostato) do potencial de eletrodo (mV) e levar esse valor à curva de calibração, obtendo-se a concentração do íon na solução. Os dados apresentados na Figura 1 ilustram, de forma simples, a aplicação do método. Na fase final, o método foi implantado e arquivado no banco de dados DataLab. Análises complementares foram levadas a efeito, objetivando-se testar a repetibilidade do método e, ao mesmo tempo, comprovar a sua confiabilidade.

Para realização das análises químicas, fase experimental deste estudo, foi estabelecida uma rotina de trabalho que constou das seguintes etapas:

- (a) pesar 0,1g ( $P_1$ ) da amostra previamente seca a 110°C em estufa durante 1 h;
- (b) fundir a amostra com pequena quantidade (cerca de 8 lentilhas) de hidróxido de sódio em cadinho de zircônio ou níquel durante um intervalo de aproximadamente 2 min;
- (c) esperar esfriar e adicionar água destilada e deionizada ao próprio cadinho para dissolver os sais;

(d) filtrar a solução obtida em balão de 200 ml ( $V_1$ ), usando-se papel de filtro (Whatman nº 40), lavar o precipitado, cerca de cinco vezes, em solução de hidróxido de sódio 1%, avolumando-se o balão com água deionizada e homogeneizar;

(e) pipetar uma alíquota de 20 ml ( $V_2$ ) e, em seguida, diluir para 100 ml, em balão apropriado, usando-se solução de citrato de amônio dibásico 1 M;

(f) homogeneizar e, finalmente, passar a solução do balão de 100 ml ( $V_3$ ) para bécher plástico com agitador magnético e efetuar a leitura do potenciostato.

A obtenção da curva de calibração do potenciostato, apresentada na Figura 1, foi obtida a partir dos dados mostrados na Tabela 1, usando-se uma solução padrão de fluoreto. Para tanto, tomou-se o procedimento seguinte: inicialmente, em um bécher plástico com agitador magnético (contendo 100ml de solução de citrato de amônio dibásico 1 M), adiciona-se sucessivamente 0,1; 0,5 ; 0,5 ; 0,5 ; 0,5 ; 1,0 ; 3,0 ; 2,0 ml da solução padrão de fluoreto (100 ppm) efetuando-se, em seguida, a leitura do potencial E (mV) entre cada intervalo, após a estabilização do potenciostato.

Por último, em papel com escalas "monolog", plota-se a curva de calibração, sendo as concentrações em ppm registradas na escala logarítmica, e os valores correspondentes aos potenciais (mV) na linear. Finalmente, o cálculo da percentagem de fluoreto ( $\%F^-$ ) é feito através da fórmula apresentada na equação [1].

$$\%F^- = \frac{V_1 \times V_3 \times C_{ppm}}{V_2 \times P_1} 10^{-4}$$

[1]

Tabela 1 - Curva de calibração para dosagem de fluoreto

V (ml)	C (ppm)	E (mV)
0,1	0,10	174
0,5	0,60	126
0,5	1,09	116
0,5	1,57	107
0,5	2,06	100
1,0	3,01	90
3,0	5,75	73
2,0	7,49	67

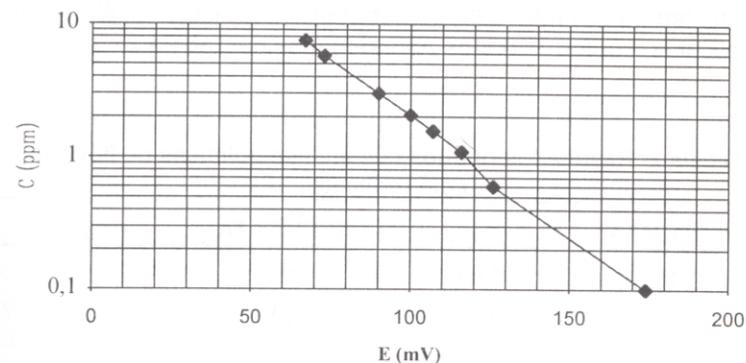


Figura 1 - Curva de calibração para uma solução padrão de fluoreto e um potenciostato de fabricação METRONAL

O procedimento de laboratório consistiu na preparação de soluções de hidróxido de sódio 1%, citrato de amônio dibásico 1 M e solução de fluoreto (1000 ppm). A rotina de preparação dessas soluções foi obtida a partir da literatura (5) e da experiência do CETEM com esse tipo de análise. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada.

A solução de hidróxido de sódio 1% foi obtida a partir de 10 g de NaOH dissolvidos e avolumados para 1000 ml.

A solução de citrato de amônio dibásico deve ser 1 M. A sua preparação consiste em pesar 226 g do reagente, ( $C_6H_{14}N_2O_7$

ou  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ ), seguido da sua diluição para um volume de 1000 ml.

A solução padrão de fluoreto ( $\text{F}^-$ ) deve ter uma concentração de 1000 ppm. A sua preparação consiste em pesar 1,105 g de fluoreto de sódio (NaF), dissolvido e avolumado para 500 ml através de balão adequado.

Testes adicionais de repetibilidade do método de análise foram realizadas, utilizando-se uma amostra real de rocha fosfática com teor estimado de 1%. Foram efetuadas análise em replicatas, conforme dados apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2- Resultados obtidos das análise químicas de fluoreto, com replicatas**

REPLICATA	(%) $\text{F}^-$	REPLICATA	(%) $\text{F}^-$
1	0,64	16	0,92
2	0,72	17	0,92
3	0,66	18	0,78
4	0,64	19	0,94
5	0,62	20	0,94
6	0,58	21	0,80
7	0,93	22	1,00
8	0,88	23	0,84
9	0,78	24	0,88
10	1,30	25	0,78
11	0,72	26	0,78
12	0,80	27	0,72
13	0,88	28	0,62
14	0,74	29	0,88
15	0,94	30	0,78

#### 4. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos em laboratório, pode-se inferir que o método é de fácil e rápida execução, podendo então ser implantado em escala de bancada e incluído no banco de dados DataLab.

O limite inferior do método é 0,1% para minérios e 0,1ppm para soluções aquosas.

O erro associado é de aproximadamente 0,3% na faixa de aplicação para minérios.

A repetibilidade encontrada foi de:  $(0,81 + /- 0,03) \%$

O método também pode ser aplicado em material líquido.

Cuidados especiais devem ser tomados para evitar a interferência de outros íons a esse tipo de medida de potencial usando eletrodo seletivo. No presente caso pode ocorrer a interferência dos íons hidroxilas, quando as medidas são efetuadas em meio alcalino. Por essa razão, é aconselhável efetuá-las em meio ácido.

## BIBLIOGRAFIA

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR-8389.
2. American National Standard , American National Standards Institute D 3173-73.
3. CUNHA, F., Apostila de Estatística Aplicada em Laboratório, CENPES/PETROBRÁS.
4. CLESCERI, L. S., GREENBERG, A. E., TRUSSELL, R. R. Standard Methods, for the examination of water and wastewater. 17 ed. Washington: ed. American Public Health Association, 1989. p. 4-87 - 4-89.
5. MORITA, T., ASSUMPÇÃO, R. M. V.. Manual de soluções, reagentes e solventes (padronização, preparo, purificação). 2 ed. São Paulo: Edgard de Blucher, 1972 . p. 1 - 174, 380 - 394.
6. WELCHER, F.J. Standard Methods of Chemical Analysis. 6 ed. Princeton: Van Nostrand Reinhold, 1962.

# PAINEL 4

## *Determinação de óxidos Totais de Lantanídeos em Minérios por Método Combinado de Troca Iônica-gravimetria*

**Gilberto Magalhães Xavier**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, PUC/RJ

**José Antônio Pires de Mello**

Orientador, Químico

### 1. INTRODUÇÃO

A determinação analítica e precisa de óxidos totais de lantanídeos ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) em minérios é muito freqüentemente um procedimento complicado e composto por numerosas etapas de separação antes que a determinação final possa ser atingida (1-3). Classicamente a separação dos lantanídeos dos outros elementos presentes é feita por precipitação (4, 5), e, por isso, essas etapas tendem a ser excessivamente demoradas devido à co-precipitação, é geralmente necessário purificar o precipitado por dissolução e reprecipitação. Além disso, os precipitados obtidos são em sua maior parte de filtração lenta, o que prolonga ainda mais o tempo dessa etapa há também a tediosa desidratação do ácido silícico.

Desse modo os métodos clássicos deixam de ser interessantes quando se trata de um grande número de amostras rotineiras, tornando, pois, necessária a introdução de uma metodologia analítica que englobe ao mesmo tempo as principais