

4. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O projeto, "Revisão Crítica da Metodologia Analítica de Laboratório", apresentado neste trabalho, foi iniciado em dezembro de 1993 e possui uma estimativa de realização de 2 anos.

O banco de dados DatLab já está estruturado e estará sendo continuamente alimentado de métodos e dados de laboratório, durante esse período.

Na fase atual, os métodos estão sendo testados em nível de bancada para posteriores avaliações estatísticas (repetibilidade, reprodutibilidade, limites de aplicação etc).

BIBLIOGRAFIA

1. FURMAN, N Howell, Standard Methods of Chemical Analysis, Sixth Edition, p.1266, R.K. Publishing Company, New York (1975).
2. MICROSOFT, Corporation, Fox Pro For Windows 2.5, (1993).
3. ESPÍNOLA, A. ; SILVA, G.B.T. & VOKAC, L. , Análise Rápida de Rochas e Silicatos - Departamento Nacional da Produção Mineral- Boletim 41.
4. CUNHA, F. , Apostila de Estatística Aplicada em Laboratório CENPES/PETROBRÁS.

PAINEL 21

Determinação de Óxidos Totais de Lantanídeos em Minérios

Carlos Eugenio M. Souza
Bolsista de Inic. Científica, Eng.
Química, UFRJ

José Antonio Pires de Mello
Orientador, Eng^o Químico e Químico
Industrial

1. INTRODUÇÃO

Sob o nome de lantanídeos são agrupados 15 elementos do grupo III da Tabela Periódica, com números atômicos de 57 a 71, inclusive. Tal grupo de elementos foi denominado de terras-raras porque originalmente se pensou que eles eram escassos, assim como devido à aparência terrosa de seus óxidos. Atualmente, sabe-se que tais elementos como um todo, são mais numerosos que muitos outros mais conhecidos e de uso corrente.

A maioria dos lantanídeos é conhecida há mais de 80 anos, sendo exceções o lutécio, descoberto na década de 1920, e o promécio, descoberto nos anos 40. O desenvolvimento de métodos industriais de separação dos elementos do grupo dos lantanídeos data da década de 1950, a partir da utilização do método da troca iônica por resinas. O desenvolvimento de um método de extração

por solventes encontra-se ainda em fase experimental. Dois métodos de processamento químico são utilizados pela indústria para o tratamento do concentrado de lantanídeos: digestão ácida e digestão com soda cáustica. Cada método envolve a decomposição do minério, separação do tório e outros elementos, seguida da recuperação dos lantanídeos em estado puro (1).

Em geral, nos processos para obtenção de lantanídeos, na avaliação de jazidas e na purificação dos óxidos, necessita-se, para monitoramento, de uma metodologia para a determinação inicial de todos os elementos da série. Os métodos existentes (3) baseiam-se na precipitação quantitativa dos lantanídeos (geralmente sob a forma de seus oxalatos insolúveis), após a eliminação ou inativação dos interferentes presentes no meio reacional, o que normalmente resulta no surgimento de diversas e demoradas etapas intermediárias no decorrer da análise(2). O que se pretende é introduzir uma marcha analítica mais simples, para rotina, com precisão e limite de sensibilidade compatíveis com as necessidades emergentes nessas áreas de atuação.

O objetivo deste trabalho é a análise de amostras de minerais contendo lantanídeos, para a determinação de seus óxidos totais por gravimetria, de acordo com uma marcha analítica com precisão adequada, simplificada e de rápida execução.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A relação das etapas de trabalho é a seguinte: revisão da literatura, consulta aos laboratórios e planejamento de experimentos; confecção de padrão a partir da amostra real cedida; ensaio de homogeneidade no padrão; envio do padrão para interlaboratorial, ensaio de abertura de amostra, estudo de interferentes, realização de 60 determinações no padrão e avaliação estatística; emissão do método de análise e acompanhamento da sua implantação na rotina do DQI (Departamento de Química Analítica e Instrumental).

A pesquisa bibliográfica buscou fundamentos para a elaboração de uma metodologia própria, assim como coletou marchas analíticas (3) de determinação de óxidos de lantanídeos (2), a maioria das quais envolvendo um grande número de etapas e determinações (5). Um segundo aspecto da pesquisa bibliográfica foi o estudo de diferentes técnicas de decomposição de minérios (1).

O segundo passo foi a reparação da amostra padrão, e o material de referência escolhido foi um minério de ferro oriundo de Morro Velho (MG), de composição mineralógica apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição mineralógica da amostra do minério de ferro de Morro Velho, utilizada no presente estudo.

MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA	PROPR. FÍSICAS	% PESO
Gipsita	Al(OH) ₃	H=2,5 - 3,5 G=2,3 - 2,4	20,0
Caulinita	2H ₂ O.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	H=2,0 - 2,5 G=2,6	7,0
Magnetita	FeO.Fe ₂ O ₃	H=5,5 - 6,5 G=5,17 - 5,18	15,0
Hematita	Fe ₂ O ₃	H=5,5 - 6,5 G=4,9 - 5,3	18,0
Bastnaesita	(Ce, La, ...)FCO ₃	H=2,0 - 2,35 G=4,94	12,0
Muscovita	2H ₂ O.K ₂ O.3Al ₂ O ₃ .6(SiO ₂)	H=2,0 - 2,25 G=2,76 - 3,0	5,0
Goethita	Fe ₂ O ₃ .nH ₂ O	H=5,0 - 5,5 G=4,28	12,0
Quartzo	SiO ₂	H=7,0 G=2,65 - 2,66	10,0
Outros	zirconita, MnO ₂ , calcita, etc.	---	1,0

Nota: H = dureza G = densidade (fórmulas químicas: "Dana's Textbook of Mineralogy")

O ensaio de homogeneidade na amostra baseia-se no estudo da repetibilidade e da reprodutibilidade realizados. Para isso, foram feitas determinações do teor de zinco (%) na amostra, visto que esse elemento tem em geral uma distribuição homogênea e excelente sensibilidade à técnica utilizada (espectrometria de absorção atômica). Os resultados dessas determinações foram analisados da forma que se encontra apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Determinação de Zn no padrão - ensaio de homogeneidade

AM.	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
DET1	0,130	0,130	0,130	0,127	0,127	0,130	0,130
DET2	0,130	0,130	0,127	0,127	0,127	0,130	0,130
AM.	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14
DET1	0,130	0,127	0,127	0,130	0,127	0,127	0,127
DET2	0,130	0,127	0,127	0,130	0,130	0,127	0,127
AM.	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	
DET1	0,127	0,127	0,127	0,127	0,127	0,130	
DET2	0,130	0,130	0,127	0,127	0,127	0,130	

Nota: AM - subamostra do padrão (resultados expressos em %)
DET - determinação analítica

Tabela 3 - A análise estatística da variância (ANOVA) da amostra padrão para determinação de Zn (ensaio de homogeneidade)

FORMA DE VARIAÇÃO	SOMA QUADRÁTICA	GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA
AMOSTRAS	0,0000711	19	$3,7421 \times 10^{-4}$
RESÍDUO	0,0000180	20	$9,0000 \times 10^{-4}$
TOTAL	0,0000891	39	

Os valores obtidos para repetibilidade e reprodutibilidade são:

- repetibilidade = $0,1284 \pm 0,0005$ %;
- reprodutibilidade = $0,1284 \pm 0,0007$ %.

Após o ensaio de homogeneidade da amostra padrão, foram estudadas as várias técnicas de decomposição de amostras encontradas na literatura (1). A escolha da técnica de abertura foi feita através da comparação dos resultados obtidos com o valor do padrão fornecido pela análise interlaboratorial e pelo estudo da repetibilidade e reprodutibilidade das aberturas. A melhor opção para abertura foi a fusão com peróxido de sódio e carbonato de sódio, que provou ser a mais rápida e eficiente, não deixando resíduos. Concluídas as etapas iniciais, foi criada a marcha analítica.

3. RESULTADOS OBTIDOS

Cada subamostra do padrão foi analisada em triplicata, o que perfaz o total de 60 determinações analíticas.

A análise da variância fornece os seguintes resultados:

repetibilidade = $4,05 \pm 0,35$ %;

reprodutibilidade = $4,05 \pm 0,40$ %.

O resultado fornecido pela análise interlaboratorial para a amostra padrão foi $4,6 \pm 0,4$ %, o que indica que os valores obtidos nas análises efetuadas pelo método proposto estão dentro da faixa de precisão esperada.

4. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Com base nos resultados obtidos no tratamento estatístico dos dados, podemos concluir que a marcha analítica é precisa o suficiente a ponto de oferecer resultados consistentes, além de ser de fácil compreensão e execução e de não contar com muitas e longas etapas de eliminação de interferentes no meio reacional, minimizando assim o tempo de análise a ponto de torná-la bastante prática para rotina.

A análise inicial da amostra padrão por E.O.E. revelou a presença de alguns elementos interferentes, como o tório e o cálcio, e foram feitos estudos e ensaios de modo a minimizar o efeito da interferência desses elementos na análise. Através do monitoramento da precipitação da sílica e dos hidróxidos metálicos (via E.O.E. dos precipitados obtidos em cada etapa), foi notado que o tório precipita quantitativamente junto com os hidróxidos, não interferindo de forma significativa nos resultados obtidos. O cálcio e os demais alcalinos-terrosos, entretanto, representam um problema na análise, uma vez que não são precipitados nas etapas anteriores, e os seus oxalatos também são insolúveis e precipitam

quantitativamente a pH 4 (2). Para se obter o pH ótimo de precipitação, no qual o cálcio (assim como os demais alcalinos-terrosos) não precipita com a adição de ácido oxálico, foi levantada uma curva de pH, a partir de um material sintético (50% óxidos de lantanídeos e 50% CaCO₃). Esse experimento mostrou que no pH 0,3 a precipitação do cálcio não ocorre ostensivamente.

O método criado é inédito (bases consultadas: INIS, CNEN e Chemical Abstracts), e ainda está em fase de andamento, buscando otimizar os resultados obtidos e minimizar a influência de interferentes no processo, objetivando, principalmente, resolver o problema da coprecipitação dos alcalinos-terrosos no meio reacional.

BIBLIOGRAFIA

1. DOLEZAL, J.; POVONDRA, P. and SULCEK, Z. Decomposition Techniques in Inorganic.
2. Analysis; London Illife Books Ltd. - New York American Elsevier Publishing Co. London (1968).
3. FURMAN, N. H. and WELCHER, F. J. Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. 1.
4. Robert E. Krieger Publishing Co., 6th edition - New York (1962).
5. KOLTHOFF, I. M.; ELVING, P. J. and SANDELL, E. B. Treatise on Analytical Chemistry.
6. Vol. 8; Interscience Publishers - John Wiley & Sons Co. - New York (1962).
7. MORITA, T. and ASSUMPÇÃO, R. M. V. Manual de Soluções, Reagentes e Solventes; Editora Edgard Blücher Ltda. (1976)
8. VICKERY, R. C. Chemistry of the Lanthanons; Butterworths Scientific Publications - London (1953).

PAINEL 22

Produção de Materiais e Meio Ambiente: Um Estudo da Reciclagem

Joana Maria de Medina
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química,
UFRJ

Teresinha Rodrigues
Orientadora, Eng^a Química, M.Sc.

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho é parte do projeto *Materiais Avançados e Desenvolvimento Sustentável: estratégias para o Brasil* desenvolvido com o objetivo de avaliar o impacto da introdução dos materiais avançados sobre o setor minero-metalúrgico e, assim, identificar oportunidades tecnológicas para o setor em dois cenários diferentes de futuro.

Com essa perspectiva, é importante analisar o peso com que os aspectos ambientais estão influenciando decisões políticas e econômicas na área da inovação tecnológica. Através de estudos sobre o impacto ambiental da atividade minero-metalúrgica e dos setores usuários desses materiais, da participação dessas indústrias no descarte global de materiais e na demanda por