

Decomposição de amostras de minérios, concentrados e rejeitos para caracterização química - Parte II

Decomposition of ore, concentrate and tailing samples for chemical characterization - Part II

Iandra Santana Gomes

Bolsista do Programa de Capacitação Institucional, Química, Unigranrio

Maria Inês Couto Monteiro

Supervisora, Química, D. Sc.

Resumo

Pré-tratamento de amostras sólidas é a etapa mais crítica de um método analítico. Essa etapa deve ser simples, rápida e adequada para a obtenção de resultados analíticos precisos e exatos. Este trabalho apresenta uma comparação de duas técnicas de digestão de um material de referência certificado de minério de elementos terras raras CGL 111 envolvendo chapa de aquecimento elétrica e forno micro-ondas para a determinação de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

Palavras chave: ETR, digestão, forno de micro-ondas, chapa de aquecimento elétrica, ICP-OES.

Abstract

Pretreatment of solid samples is the most critical step of an analytical method. This step should be simple, fast and suitable for obtaining precise and accurate analytical results. This paper presents a comparison of two digestion techniques of a rare earth element ore certified reference material CGL 111 involving electric hot plate and microwave oven for the determination of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu by inductively coupled plasma optical emission spectrometry.

Keywords: REE, digestion, microwave oven, electric heating plate, ICP-OES.

1. Introdução

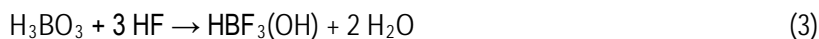
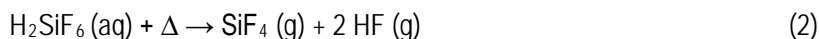
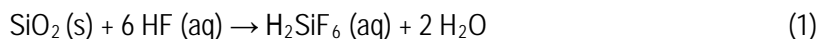
As determinações quantitativas de elementos terras raras (ETR) em amostras sólidas minerais envolvem várias etapas, quais sejam: (i) cominuição; (ii) homogeneização e quartejamento; (iii) decomposição (iv) separação de interferentes, se for necessário e (v) determinação dos analitos. Os métodos de decomposição mais empregados para amostras sólidas minerais são digestão ácida ou fusão seguida por dissolução ácida.

A fusão é rápida e eficiente, mas a dissolução do material fundido resulta em soluções contendo alta quantidade de sólidos dissolvidos (TDS), que podem causar problemas durante a determinação dos analitos devido à deposição dos sólidos em partes dos equipamentos de espectrometria de massa (ICP-MS) ou emissão óptica (ICP-OES) com plasma indutivamente acoplado (PINTO *et al.*, 2012).

A digestão ácida requer uma mistura de ácidos minerais devido à presença de constituintes de baixa solubilidade comumente presentes nas amostras de rocha, tais como: zircão, granada, barita e cromita. Idealmente, um procedimento de digestão de uma amostra sólida deve apresentar simplicidade, rapidez, utilizar pequenos volumes de ácidos, permitir a dissolução de um grande número de amostras, e finalmente, produzir resultados precisos e exatos (ARRUDA & SANTELLI, 1997).

A completa digestão das amostras geológicas, que contêm silicatos, necessita da utilização de uma mistura de ácidos incluindo HF e aquecimento. A dissolução da sílica com HF é representada pela equação (1). Entretanto, pesquisas revelaram que digestões não quantitativas de amostras de rocha foram obtidas utilizando uma mistura de HF, HNO₃ e HClO₄ em vasos abertos aquecidos em chapa elétrica. Além dos ETR, as recuperações dos elementos Rb, Sr, Cs, Ba, Pb, Th e U foram baixas. Esse fato foi explicado pela possível co-precipitação parcial desses analitos com fluoretos complexados com elementos da matriz, quais sejam: CaAlF₅, CaMg₂Al₂F₁₂, Na_{0,88}Mg_{0,88}Al_{1,12}(F,OH)₆.H₂O). Contrariamente, outros pesquisadores observaram que amostras de rocha contendo altas concentrações de Ca foram quantitativamente digeridas enquanto que granitos que continham baixas concentrações de Ca não foram quantitativamente digeridos quando foi utilizado o forno micro-ondas (FEDYUNINA *et al.*, 2012).

O excesso de HF e ácido hexafluorosilícico (H₂SiF₆) formado podem causar danos às partes de vidro e de quartzo presentes nos espectrômetros. Portanto, fluoreto deve ser eliminado antes da determinação analítica. O aquecimento da solução ácida até a *secura* é um procedimento usual nos métodos de via úmida realizados em vasos abertos aquecidos em chapa elétrica. A equação (2) representa a eliminação de fluoreto por aquecimento. Também, a adição de ácido bórico (H₃BO₃) elimina o excesso de HF, além de ser eficiente na prevenção da co-precipitação parcial de ETR com CaF₂ e outros fluoretos por formação de um complexo BF₄⁻. Quando a digestão é realizada em forno micro-ondas, a complexação é geralmente utilizada. As equações (3) e (4) representam as reações envolvidas (FEDYUNINA *et al.*, 2012; PINTO *et al.*, 2012).



2. Objetivos

Comparar duas técnicas de digestão de amostras sólidas minerais utilizando uma mistura de ácidos e aquecimento em: (i) chapa elétrica e (ii) forno micro-ondas. Um material de referência certificado de minério de ETR CGL 111 foi utilizado. Após a etapa de decomposição, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu foram determinados por ICP-OES. O resíduo da digestão realizada em forno micro-ondas também foi analisado qualitativamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. Material e Métodos

Material

Os seguintes equipamentos foram utilizados: ICP-OES da Horiba, modelo Jobin Yvon Ultima 2; MEV da HITACHI, modelo Tabletop TM3030 Plus; forno micro-ondas da Anton Paar, modelo Multiwave 3000; chapa de aquecimento elétrica da Fisatom e papel de filtro quantitativo C42 para retenção de partículas de 1-2 μm , adquirido da Unifil, Alemanha.

Todos os reagentes foram de grau analítico e a água utilizada foi deionizada em um sistema da Aquapur, modelo Permutation E.J. Krieger & Cia LTDA (Paraná, Brasil). Os ácidos (HCl, HNO_3 , HF, HClO_4 e H_3BO_3) foram adquiridos da VETEC (Brasil). A amostra utilizada foi um material de referência certificado (MRC) de minério de ETR - CGL111, adquirido do Central Geological Laboratory (Ulan Bator, Mongólia).

Método de secagem da amostra

A amostra foi seca a 105 °C por 1 h e arrefecida até a temperatura ambiente em um dessecador.

Método de digestão da amostra em chapa de aquecimento elétrica

O procedimento de digestão em chapa de aquecimento elétrica foi realizado de acordo com o procedimento operacional padrão da COAM para a digestão de amostras sólidas minerais. Uma massa de 1,0 g de amostra foi medida em um bquer de Teflon ao décimo de miligrama. Em seguida, os seguintes ácidos foram adicionados: 10 mL de ácido nítrico, 10 mL de ácido clorídrico, 20 mL de ácido fluorídrico e 5 mL de ácido perclórico. A mistura foi então aquecida até a secura para a evaporação completa da mistura ácida. Após essa etapa, o resíduo foi dissolvido com 5 mL de ácido nítrico e 15 mL de água. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, e o volume foi completado com água.

Método de digestão da amostra em forno micro-ondas

O procedimento de digestão em forno micro-ondas foi semelhante àquele descrito no manual do equipamento. Uma massa de 0,2 g de amostra foi medida ao décimo de miligrama, e foi transferida para um frasco de reação de Teflon. Em seguida, os seguintes ácidos foram adicionados: 1,5 mL de ácido nítrico, 4,5 mL de ácido clorídrico e 1 mL de ácido fluorídrico. O programa de aquecimento do forno micro-ondas é apresentado na Tabela 1. Após essa etapa, fluoreto foi complexado por adição de 6 mL de solução saturada de ácido bórico (5,7 % m/v) e aquecimento em forno micro-ondas. O programa de aquecimento utilizado é apresentado na Tabela 2.

Tabela 1. Programa de aquecimento do forno micro-ondas utilizado para a digestão da amostra

Etapa	P (W)	Rampa (min)	Patamar (min)	Ventilação
1	800	10	35	1
2	0	0	20	2

Tabela 2. Programa de aquecimento do forno micro-ondas utilizado para a complexação de fluoreto

Etapa	P (W)	Rampa (min)	Patamar (min)	Ventilação
1	900	5	15	1
2	0	0	15	3

Após a complexação, a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo, e o filtrado foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL. O volume foi completado com água. O resíduo contido no papel de filtro foi lavado com água, seco em estufa a 105 °C, e analisado qualitativamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Método de determinação de elementos terras raras

As soluções contendo os digeridos foram analisadas por ICP-OES.

4. Resultados e Discussão

Todas as recuperações (88-110 %) encontradas utilizando a chapa de aquecimento elétrica foram satisfatórias enquanto que recuperações ≤ 48 % foram obtidas utilizando o forno micro-ondas. Todos os desvios-padrão relativos foram ≤ 10 % (n = 3) (Tabela 3). A análise de MEV do resíduo da digestão da amostra em forno micro-ondas revelou a presença de Al e Ca. Esses elementos provavelmente estão na forma de fluoretos insolúveis. Também, foram encontrados La, Nd e Ce, indicando que provavelmente ocorreu co-precipitação parcial desses elementos com fluoretos complexados com Al e Ca da matriz. Ouro também foi detectado, e foi resultante do procedimento utilizado na metalização da amostra (Figura 1).

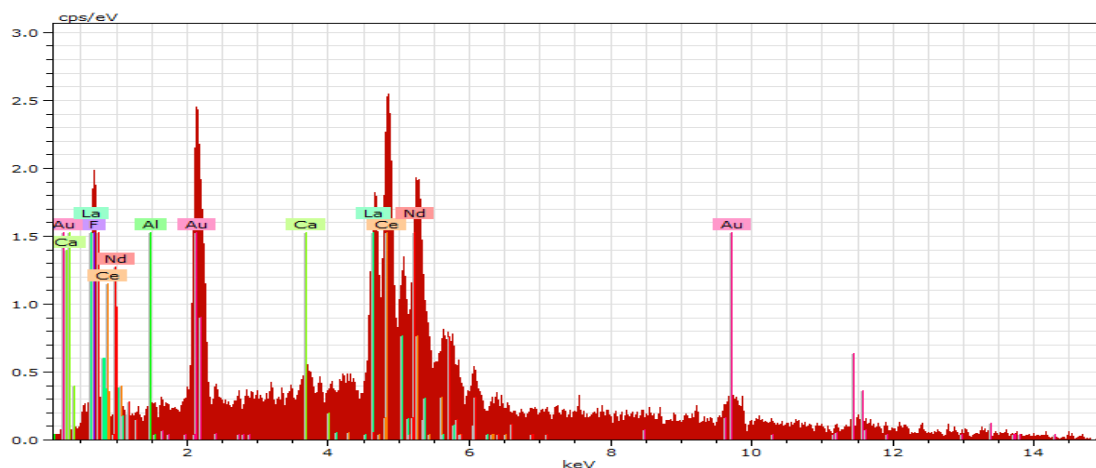


Figura 1. Resultado da análise qualitativa do resíduo da digestão da amostra realizada em forno micro-ondas utilizando MEV.

Tabela 3. Concentrações de óxidos de ETR no MRC CGL 111 determinadas por ICP-OES (n = 3)

Óxido	Unidade	Digestão em chapa de aquecimento elétrica			Digestão em forno micro-ondas	
		Concentração certificada	Concentração encontrada	Recuperação (%)	Concentração encontrada	Recuperação (%)
CeO ₂	%	3,56	3,60 ± 0,03	101	0,50 ± 0,03	14
Dy ₂ O ₃	mg kg ⁻¹	236	219 ± 21	93	91 ± 8	39
Er ₂ O ₃	mg kg ⁻¹	91	87 ± 8	96	39 ± 3	43
Eu ₂ O ₃	mg kg ⁻¹	250	220 ± 20	88	61 ± 5	24
Gd ₂ O ₃	mg kg ⁻¹	640	600 ± 55	94	93 ± 8	15
Ho ₂ O ₃	mg kg ⁻¹	42	44 ± 4	105	13 ± 1	31
La ₂ O ₃	%	2,3	2,2 ± 0,2	96	0,30 ± 0,01	13
Lu ₂ O ₃	mg kg ⁻¹	8,7	9,0 ± 0,6	103	1,4 ± 0,1	16
Nd ₂ O ₃	%	1,00	1,01 ± 0,09	101	0,20 ± 0,01	20
Pr ₆ O ₁₁	%	0,33	0,30 ± 0,01	91	0,054 ± 0,005	16
Sm ₂ O ₃	%	0,10	0,11 ± 0,09	110	0,027 ± 0,002	27
Tb ₄ O ₇	mg kg ⁻¹	63	67 ± 6	106	28 ± 2	44
Y ₂ O ₃	mg kg ⁻¹	1200	1090 ± 95	91	280 ± 22	23
Yb ₂ O ₃	mg kg ⁻¹	62	58 ± 5	94	30 ± 2	48

6. Conclusão

O método de digestão da amostra de MRC CGL 111 em chapa de aquecimento elétrica apresentou resultados com precisão e exatidão adequadas, apesar de ser mais demorado que aquele realizado em forno micro-ondas. Testes utilizando diferentes condições experimentais continuam com o objetivo de viabilizar a digestão de minérios de ETR utilizando o forno micro-ondas.

5. Agradecimentos

Agradeço a Dra Maria Inês C. Monteiro pela supervisão, à Técnica Antonieta Middea pela realização da análise de MEV, ao Técnico Andrey L.B. de Oliveira pela valiosa ajuda no laboratório e na revisão do texto, à equipe da COAM pelo apoio, ao CNPq pela bolsa concedida e ao CETEM pela oportunidade.

6. Referências Bibliográficas

ARRUDA, M. A. Z.; Santelli, R. H.; **Química Nova** 1997, 20, 638.

FEDYUNINA, N.N.; SEREGINA, I.F.; BOLSHOV, M.A.; OKINA, O.I.; LYAPUNOV,S.M. Investigation of the efficiency of the sample pretreatment stage for the determination of the Rare Earth Elements in rock samples by inductively couple plasma mass spectrometry technique. **Analytica Chimica Acta**, v.713, p. 97-102, 2012

FURMAN, N.H., **Standard Methods of Chemical Analysis**, Vol. 1, 6th Ed., Ed. Robert E. Krieger Publishing Co., Malabar, 1975.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, v. 41, p. 97–114, 2013.

OHLWEILER, O.A., **Química Analítica Quantitativa**, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2ª Ed., vol. 1, 365 pp., 1976.

PINTO, F.G.;JUNIOR, R.E.; SAINT'PIERRE, T. D. Sample preparation for determination of rare earthelements in geological samples by ICP-MS: a critical review. **Atomic Spectroscopy**, v. 45, p. 1537-1556, 2012.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, 2006.