

**Caracterização química de amostras minerais e materiais afins:  
determinação de fluoreto em amostras do projeto “Lítio” utilizando  
potenciometria (eletrodo íon-seletivo)**

**Chemical characterization of mineral samples and related materials :  
determination of fluoride in “Silicon” project samples using  
potentiometry ( ion-selective electrode)**

**Sônia da Silva**

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica em Química

**José Antônio Pires de Mello**

Supervisor, Químico

**Resumo**

O método potenciométrico utilizando eletrodo íon-seletivo é considerado um dos mais seletivos para a determinação de fluoreto. Entretanto, a formação de complexos estáveis do fluoreto com cátions como alumínio e outros é considerada um dos mais sérios problemas. No presente trabalho, uma solução TISAB pH 5,5, contendo ácido cítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> e cloreto de sódio 1 mol L<sup>-1</sup> foi utilizada. Um material de referência certificado (DC 86303) foi empregado para validar o método. Recuperações satisfatórias (98 e 104%) foram obtidas para fluoreto determinado pelos métodos da curva analítica e de adição-padrão, respectivamente. O método foi utilizado para a determinação de fluoreto nas amostras provenientes do projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Lítio”. As precisões dos dois métodos foram semelhantes (< 10%). A comparação dos resultados de concentração de fluoreto obtidos pelos dois métodos revelou que não ocorreram diferenças significativas. Portanto, a determinação do analito pode ser realizada utilizando somente o método da curva analítica.

**Palavras chave:** fluoreto, potenciometria, ácido cítrico, minério de lítio.

**Abstract**

The potentiometric method using ion-selective electrode is considered one of the most selective for the determination of fluoride. However, the formation of stable fluoride complexes with cations such as aluminum and others is considered one of the most serious problems. In the present work, a TISAB pH 5.5 solution, containing 1,0 mol L<sup>-1</sup> citric acid and 1,0 mol L<sup>-1</sup> sodium chloride was used. A certified lithium ore reference material was used to validate the method. Satisfactory recoveries (98 and 104%) were obtained for fluoride determined by the standard addition and analytical curve methods, respectively. The method was used for the determination of fluoride in samples from the project under development in CETEM titled "Lithium". The precisions of the two methods were similar (< 10%). Comparison of the fluoride concentration results obtained by the two methods revealed no significant differences. Therefore, the determination of the analyte can be performed using only the analytical curve method.

**Keywords:** fluoride, potentiometry, citric acid, lithium ore.

## 1. Introdução

O Centro de Tecnologia Mineral tem como missão institucional desenvolver tecnologia para o uso sustentável dos recursos minerais brasileiros. Nesse contexto, suas principais atividades concentram-se no domínio e aperfeiçoamento de operações unitárias das diferentes áreas do tratamento de minérios e da metalurgia extrativa, sempre considerando as questões da sustentabilidade. Paralelamente a essas técnicas que caracterizam a atividade fim do CETEM, várias outras áreas técnicas são necessárias ao Centro e impactam diretamente na sua missão. O Grupo de Química Analítica (GQA) da Coordenação de Análises Mineraias (COAM) é responsável pela caracterização química das amostras oriundas dos diferentes laboratórios de processamento mineral existentes no CETEM.

O Programa de capacitação Institucional (PCI) do MCTI vem sendo utilizado pelo GQA para apoiar os projetos de PD&I em desenvolvimento no CETEM e formar mão de obra especializada em caracterização química de amostras de minérios, concentrados e rejeitos, típicas dos setores mineiro e metalúrgico.

A primeira etapa de uma análise química por via úmida de amostras sólidas é a sua preparação. Geralmente, a preparação envolve quarteamento, mistura, moagem, peneiramento, cominuição e homogeneização e finalmente decomposição, que converte a amostra em uma forma adequada para que o analito de interesse seja determinado. As técnicas analíticas de determinação quantitativa de analitos nos laboratórios do GQA/COAM/CETEM envolvem a gravimetria, titulometria, potenciometria e métodos espectroscópicos.

Os métodos utilizados para a determinação do fluoreto variam de acordo com a natureza do material a ser analisado, e conseqüentemente, com os diversos íons que possam exercer interferências. Traços de fluoreto podem ser determinados por vários métodos, destacando-se a espectrofotometria, a cromatografia de íons e a potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo (ISE). A determinação potenciométrica utilizando ISE é considerada uma das mais seletivas para a determinação de fluoreto. Entretanto, a formação de complexos estáveis do fluoreto com cátions como alumínio, ferro, magnésio e cálcio, geralmente presentes em amostras ambientais, e também com urânio, tório, zircônio e terras raras é considerada um dos mais sérios problemas na análise quantitativa de fluoreto por eletrodo íon-seletivo, devido às altas constantes de estabilidade desses complexos. A fim de evitar a formação de complexos dos interferentes com o analito, complexantes são adicionados a uma solução chamada de TISAB, para complexar os interferentes.

A solução "TISAB" (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) é utilizada para minimizar as variações de pH e de força iônica entre a solução-amostra e as soluções-padrão, utilizadas na construção da curva analítica, já que esses parâmetros influenciam a medida do potencial do eletrodo. Muitas das soluções TISAB empregam agentes mascarantes para, preferencialmente, complexar espécies potencialmente

interferentes, isto é, cátions di e trivalentes. Os agentes mascarantes usados dependem da provável interferência química. Em 1996, Katsuóka utilizou ácido cítrico como agente complexante de interferentes na determinação de fluoreto em amostras provenientes dos processos de purificação e reaproveitamento de urânio.

## 2. Objetivos

Determinar quantitativamente fluoreto em amostras provenientes do projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Lítio”, utilizando potenciometria.

## 3. Material e Métodos

Um potenciômetro da Metrohm modelo 826 foi utilizado para a determinação de fluoreto. Toda a água utilizada foi previamente purificada utilizando um deionizador da Aquapur. Todos os reagentes foram de grau analítico. Um cadinho de zircônio foi utilizado para a fusão das amostras.

A solução TISAB (cloreto de sódio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  + ácido cítrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5,5) foi preparada conforme procedimento descrito a seguir: cloreto de sódio (58 g) foi transferido para um bécher de 1000 mL. Após dissolução, ácido cítrico (192,12 g) e ácido acético (57 mL) foram adicionados. O pH foi ajustado a 5,5 com hidróxido de sódio. O volume foi então completado com água até 1000 mL.

O método utilizado para a fusão das amostras consistiu em se medir uma alíquota (0,5 g) de cada amostra em um cadinho de zircônio e adicionar 4 g de hidróxido de sódio como fundente. A fusão foi realizada em bico de Bunsen, e o fundido foi misturado com água. A mistura foi filtrada em papel de filtro 40, e o filtrado foi recolhido em um balão volumétrico de 250 mL. O resíduo foi lavado com solução de hidróxido de sódio 1% v/v, e a lavagem foi recolhida no balão volumétrico. O balão foi avolumado com água. Uma solução-branco contendo somente os reagentes foi submetida ao mesmo procedimento.

Soluções-padrão utilizadas para a construção de duas curvas analíticas ( $0,1 - 0,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$  e  $0,5 - 10 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ) foram construídas para a determinação de fluoreto em amostras contendo diferentes concentrações. Alíquotas de 15 mL de TISAB e 5 mL da solução-branco foram adicionadas em vários frascos de plástico. Diferentes alíquotas de uma solução-padrão de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto foram adicionadas para a preparação da diferentes concentrações “estimadas” de fluoreto: 0,02 mL ( $0,10 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 0,04 mL ( $0,20 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 0,06 mL ( $0,30 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 0,08 mL ( $0,40 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 0,10 mL ( $0,50 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 0,20 mL ( $1,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 0,40 mL ( $2,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 1,0 mL ( $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ) e 2,0 mL ( $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ).

Soluções-padrão utilizadas para a construção de uma curva do método de adição-padrão foi preparada conforme o procedimento descrito a seguir: alíquotas de 15 mL de TISAB e 5 mL da solução-amostra foram adicionadas em quatro frascos de plástico. No primeiro frasco não foi adicionada solução-padrão enquanto que nos demais foram adicionadas alíquotas de 0,1; 0,2 e 0,3 mL da solução-padrão de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto.

Várias amostras provenientes do projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Lítio” foram analisadas. Um material de referência certificado de minério de lítio (DC 86303) foi empregado para validar o método.

#### 4. Resultados e Discussão

Recuperações de 98 e 104% foram obtidas para fluoreto determinado pelos métodos da curva analítica e de adição-padrão, respectivamente, indicando que ambos os métodos são exatos. As precisões dos dois métodos foram semelhantes (< 10%) (Tabela 1).

A comparação dos resultados de concentração de fluoreto obtidos pelos métodos de adição-padrão e da curva analítica, utilizando o test-*t* de Student (nível de confiança de 95%), revelou que não ocorreram diferenças significativas. Portanto, a determinação do analito pode ser realizada utilizando somente o método da curva analítica.

**Tabela 1.** Concentração de fluoreto (n =3).

Amostra	Concentração de fluoreto (%)				
	Curva analítica	RSD %	Método de adição-padrão	RSD %	Certificada
DC 86303	0,66	0,3	0,70	2,7	0,676
A	0,08	0,6	0,08	9,8	
B	0,15	5,9	0,15	5,6	
C	0,17	9,9	0,18	7,7	
D	0,03	1,4	0,03	2,3	

#### 5. Conclusão

O método potenciométrico utilizando eletrodo íon-seletivo e uma solução TISAB pH 5,5, contendo ácido cítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> e cloreto de sódio 1 mol L<sup>-1</sup> foi adequado para a determinação de fluoreto nas amostras provenientes do projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Lítio”.

#### 6. Agradecimentos

Ao meu orientador, Sr José Antônio Pires de Mello, à Dra. Maria Inês Couto Monteiro pela valiosa correção do texto, ao Andrey Linhares, Kátia B. Alexandre pelo companherismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa.

## 7. Referências Bibliográficas

- KATSUÓKA, L. **Agentes complexantes no controle analítico de traços de fluoreto por eletrodo íon-seletivo**. Dissertação de Mestrado, IPEN/SP, 1996.
- KRUG, F.J., ROCHA, F.R.P. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**, SBQ, São Paulo, Brasil, 2016, 572 p.
- MORITA, T., ASSUMPÇÃO, R.M.V. **Manual de soluções, reagentes e solventes; padronização, preparação, purificação**. 2.ed. São Paulo: Ed. Blucher, 1972, 627p.
- PICKERING, W.F. The effect of hydrolysed aluminum species in fluoride ion determinations. **Talanta**, v. 33 p. 661-664, 1986.
- RIETIENS, M. Decomplexation of aluminium-fluoride complexes by citrate-based buffers as a function of pH, aluminium and fluoride concentrations. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, p. 265-273, 1998.