

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 “Lithium” 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 de fluoreto com cátions como alumínio e outros é considerada um dos mais sérios problemas. No presente trabalho, fluoreto foi determinado em amostras dissolvidas de espodumênio provenientes do projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Lítio”. Uma solução de TISAB pH 5,5, contendo ácido cítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e cloreto de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada para minimizar as diferenças de matrizes (variações de pH e de força iônica) entre os padrões da curva analítica e as amostras, bem como evitar a formação de complexos dos íons interferentes com fluoreto. Métodos de calibração externa e de adição-padrão foram utilizados para a quantificação de fluoreto. O material de referência certificado DC 86303 foi empregado para avaliar a exatidão dos métodos. Recuperações satisfatórias (93 - 105%) de fluoreto foram obtidas para todas as amostras e o MRC. A comparação dos resultados de concentração de fluoreto obtidos pelos dois métodos de quantificação, mediante o teste-t de Student, revelou que não houve diferenças significativas. Portanto, a determinação do analito pode ser realizada utilizando somente o método de calibração externa, que é mais simples e rápido.

Palavras chave: fluoreto, potenciometria, ácido cítrico, espodumênio.

Abstract

The potentiometric method using ion-selective electrode is considered one of the most selective for 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, fluoride was determined in dissolved samples of spodumene from the project under development in CETEM titled "Lithium". A solution of TISAB pH 5.5 containing 1.0 mol L^{-1} citric acid and 1.0 mol L^{-1} sodium chloride was used to minimize matrix differences (variations in pH and ionic strength) between the analytical curve standards and the samples, as well as avoid the formation of complexes of interfering ions with fluoride. External calibration and addition-standard methods were used for the quantification of fluoride. The DC 86303 certified reference material was used to evaluate the

accuracy of the methods. Satisfactory recoveries (93 - 105%) of fluoride were obtained for all samples and the CRM. Comparison of the fluoride concentration results obtained by the two methods of quantification, using Student's t-test, revealed that there were no significant differences. Therefore, the determination of the analyte can be performed using only the external calibration method, which is simpler and faster

Keywords: fluoride, potentiometry, citric acid, spodumene.

1. Introdução

O Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) 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 Minerais (COAMI) é responsável pela caracterização química das amostras oriundas dos diferentes laboratórios de processamento mineral existentes no CETEM.

O Programa de capacitação Institucional (PCI) do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) vem sendo utilizado pelo GQA para apoiar os projetos de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (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 minero 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 seja determinado. As técnicas analíticas de determinação quantitativa de analitos nos laboratórios da COAMI/CETEM envolvem a gravimetria, titulometria, potenciometria e métodos espectrométricos.

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, cromatografia de íons e 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 (Total Ionic Strength Adjustment Buffer), para complexar os interferentes.

A solução TISAB 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 de espodumênio 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 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido cítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 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 solução de lavagem foi coletada no balão volumétrico de 250 mL. O balão foi avolumado com água. Uma solução-branco contendo somente os reagentes foi submetida ao mesmo procedimento.

Soluções-padrão contendo concentrações de fluoreto entre $0,5 - 10 \text{ mg L}^{-1}$ e 15 mL de TISAB foram utilizadas para a construção da curva analítica. Alíquotas de 15 mL de TISAB foram adicionadas em cada frasco contendo a solução da curva analítica ou amostra. 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 Teflon. 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 mg L^{-1} de fluoreto, respectivamente.

Várias amostras provenientes do projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Lítio” foram analisadas. O material de referência certificado de minério de lítio (DC 86303) foi empregado para avaliar a exatidão dos métodos de quantificação.

4. Resultados e Discussão

Os valores de recuperação de fluoreto no MRC DC 86303 foram calculados considerando a recuperação de 100% para a concentração certificada, enquanto as das amostras foram calculadas considerando recuperações de 100% para as concentrações obtidas pelo método de referência (adição-padrão).

Tabela 1 apresenta as concentrações de fluoreto (%) obtidas pelos métodos de calibração externa e adição-padrão, recuperações (%) de fluoreto e variáveis do teste-t de Student. Recuperações satisfatórias (93 - 105%) de fluoreto foram obtidas para todas as amostras e o MRC DC 86303. A comparação entre os resultados de concentração de fluoreto obtidos pelos métodos de calibração externa e de adição-padrão, utilizando o teste-t de Student (nível de confiança de 95%), revelou que não ocorreram diferenças significativas ($|x_1 - x_2| < t \times \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$) (KNEZEVIC, 2018). Esses resultados demonstraram que a solução de TISAB (pH 5,5) contendo ácido cítrico (1,0 mol L⁻¹) e cloreto de sódio (1,0 mol L⁻¹) foi capaz de eliminar o efeito de matriz entre os padrões da curva analítica e as amostras, e evitou a formação de complexos estáveis com fluoreto. Portanto, a determinação do analito pode ser realizada utilizando somente o método de calibração externa, que é mais simples e rápido.

Tabela 1. Concentração de fluoreto (%) obtida pelos métodos de calibração externa e adição-padrão, recuperação de fluoreto (%) e variáveis do teste-t de Student

Amostra	Calibração externa		Adição-padrão		Valor Certificado (%)	$ x_1 - x_2 $ *	$t \times \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$ **
	Concentração (%)	Recuperação (%)	Concentração (%)	Recuperação (%)			
DC 86303	0,6566 ± 0,0021	97	0,698 ± 0,019	103	0,677	0,042	0,119
A	0,0840 ± 0,0001	101	0,083 ± 0,012	---	---	0,001	0,027
B	0,089 ± 0,017	105	0,085 ± 0,020	---	---	0,004	0,061
C	0,1445 ± 0,085	97	0,149 ± 0,008	---	---	0,005	0,075
D	0,170 ± 0,017	96	0,178 ± 0,014	---	---	0,008	0,137
E	0,0238 ± 0,0004	100	0,024 ± 0,006	---	---	0,000	0,018
F	0,0258 ± 0,0019	96	0,027 ± 0,006	---	---	0,001	0,018
G	0,0250 ± 0,0006	93	0,027 ± 0,005	---	---	0,002	0,015
H	0,0709 ± 0,0007	95	0,074 ± 0,010	---	---	0,004	0,023

* x_1 = Concentração de fluoreto obtida por calibração externa (%), x_2 = Concentração de fluoreto obtida por adição-padrão (%)

** t = valor de t da distribuição de Student para 95% de confiança; s_1 = desvio-padrão da concentração de fluoreto obtida por calibração externa (%); s_2 = desvio-padrão da concentração de fluoreto obtida por adição-padrão (%)

5. Conclusão

O método potenciométrico utilizando eletrodo íon-seletivo e uma solução TISAB pH 5,5, contendo ácido cítrico 1,0 mol L⁻¹ e cloreto de sódio 1,0 mol L⁻¹ foi adequado para a determinação de fluoreto. Essa solução foi capaz

de eliminar o efeito de matriz e evitou a formação de complexos estáveis. Dessa forma, o método de calibração externa pode ser empregado para a determinação do analito.

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.

KNEZEVIC, A. **StatNews # 73: Overlapping Confidence Intervals and Statistical Significance**, Cornell University – Cornell Statistical Consulting Unit. Disponível em: <<https://www.cscu.cornell.edu/news/statnews/stnews73.pdf>> Acesso em: 25 set. 2018.

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.