

Substituição do tetraborato de lítio utilizado na etapa de fusão de amostras geológicas pelo ácido bórico

Replacement of lithium tetraborate used in the fusion step of geological samples by boric acid

Sônia da Silva

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica em Química

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Doutor em Química

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Colaborador, Bacharel em Química

Resumo

A decomposição por fusão com fundentes apropriados, seguida da dissolução ácida dos compostos formados, é muito utilizada para a dissolução de amostras geológicas, que contêm fases refratárias que não são facilmente dissolvidas diretamente em ácidos. Entretanto, esse método não é regularmente usado para a análise de amostras geológicas devido ao alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (TDS) na solução final. Altos valores de TDS causam perda de sensibilidade e maior desgaste dos insumos dos espectrômetros utilizados na quantificação analítica. A seleção do fundente adequado para a fusão de uma amostra geológica, bem como a eliminação do grande excesso de fundente obtido após a fusão, são desafios para uma análise por via úmida ser bem sucedida. Os resultados parciais indicaram que o conhecimento da mineralogia das amostras é de fundamental importância para o entendimento das reações que ocorrem entre as amostras e os fundentes.

Palavras chave: fusão, amostras geológicas, tetraborato de lítio, ácido bórico.

Abstract

The decomposition by fusion with appropriate fluxes, followed by acidic dissolution of the formed compounds, is widely used for the dissolution of geological samples, which contain refractory phases that are not easily dissolved directly in acids. However, this method is not regularly used for the analysis of geological samples due to the high content of total dissolved solids (TDS) in the final solution. High TDS values cause loss of sensitivity and greater wear of the spectrometer inputs used in the analytical quantification. The selection of the suitable flux for the fusion of a geological sample, as well as the elimination of the great excess of flux obtained after the fusion, are challenges for a wet analysis to be successful. Partial results indicated that the knowledge of the mineralogy of the samples is of fundamental importance for the understanding of the reactions that occur between the samples and the fluxes.

Key words: fusion, geological samples, lithium tetraborate, boric acid.

1. Introdução

Dentre as técnicas por via úmida utilizadas para a quantificação elementar em amostras geológicas, destacam-se a espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A técnica de AAS apresenta a vantagem de ser menos onerosa, mas a sensibilidade analítica é menor do que aquela do ICP OES. Portanto, seu uso é recomendado para a quantificação de elementos majoritários. Também, é mais tolerante ao teor de sólidos totais dissolvidos (TDS), porém é igualmente suscetível aos seus efeitos. A técnica de ICP OES apresenta uma tolerância máxima de 5% m/v de TDS (TOTLAND *et al.*, 1992). Caso esse limite seja ultrapassado, ocorrerá diminuição da sensibilidade instrumental e maior desgaste dos insumos do equipamento. A técnica de ICP-MS é a menos tolerante ao teor de TDS.

A utilização dessas técnicas analíticas requer que as amostras sólidas sejam previamente dissolvidas em meio aquoso. Os métodos mais comumente utilizados para a dissolução das amostras geológicas são: digestão ácida e fusão. Um ácido ou uma mistura de ácidos minerais (HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄ e HClO₄) é geralmente utilizada para a dissolução de amostras geológicas em sistemas abertos ou fechados. Entretanto, quando as amostras contêm minerais resistentes aos ácidos, a fusão alcalina é um método alternativo para a sua dissolução. No entanto, o método de fusão não é usado regularmente para a quantificação de elementos traços em amostras geológicas por causa da concentração relativamente alta de TDS na solução final, já que ocorre uma diminuição da sensibilidade analítica. Além disso, a grande quantidade utilizada de fundente pode causar problemas devido à sua deposição em partes internas da instrumentação analítica.

A Figura 1 apresenta diferentes fundentes e suas características ácidas, básicas, oxidantes e não oxidantes. Muitos tipos de sais são usados como fundentes. Fluxos básicos tais como: carbonatos, hidróxidos e boratos são usados para atacar materiais ácidos. Agentes oxidantes tais como: nitrato de sódio ou potássio pode ser adicionado quando é necessário para a fusão de amostras contendo sulfetos, certos óxidos, ferro-ligas e alguns materiais de silicato. Peróxido de sódio é o mais eficaz fluxo oxidante alcalino. Um dos fundentes mais utilizados em nosso laboratório é o tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇). Ele é um fundente poderoso, capaz de decompor muitos minerais refratários. Ele apresenta características ácidas, e é indicado para a fusão de amostras contendo altas concentrações de Al₂O₃, mas é menos efetivo para amostras contendo altas concentrações de SiO₂. Por outro lado, ácido bórico (H₃BO₃) é menos utilizado.

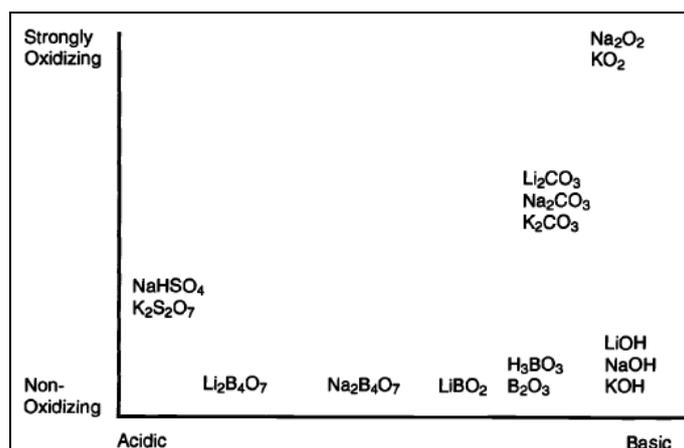
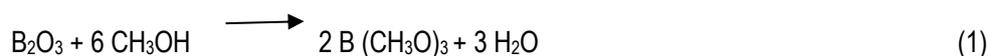


Figura 1. Fundentes e suas características (ASTM, 1996).

Geralmente outros fundentes, como, por exemplo, carbonato de lítio (Li₂CO₃) (MUTSUGA *et al.*, 2014) são usados em conjunto com H₃BO₃. Quando aquecido, é convertido em B₂O₃ conferindo uma característica básica. Portanto, esse fundente é recomendado para a fusão de areias, aluminossilicatos, titanitas, óxidos naturais de alumínio e esmaltes (ASTM, 1996). Uma vantagem da utilização do ácido bórico sozinho é que qualquer excesso de B₂O₃ pode ser removido da matriz através da sua conversão em éster metil volátil através da reação com metanol (NETE *et al.*, 2010) (Equação 1).



2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo substituir o tetraborato de lítio utilizado na etapa de fusão de amostras geológicas por ácido bórico

3. Material e Métodos

3.1. Influência do tipo de álcool e aquecimento na eliminação de boro

Experimentos utilizando somente H₃BO₃ foram realizados para selecionar o tipo de álcool e de aquecimento para a eliminação eficiente de boro. Os alcoóis testados foram: metanol e etanol. Os tipos de aquecimento testados foram: placa elétrica e combustão com chama. O procedimento consistiu em se aquecer previamente H₃BO₃ (1,0 g), contido em um cadinho de platina, em uma mufla a 1000°C durante 5 h. Após essa etapa, boro foi eliminado sequencialmente por adições de metanol ou etanol e aquecimento em placa elétrica ou por combustão com chama até a obtenção de massa constante do fundido. O fundido foi arrefecido até a temperatura ambiente, e solubilizado com uma solução nítrica (HNO₃ 10% v/v). Em seguida, a solução foi filtrada em papel de filtro 42 da Whatman, e o filtrado foi recolhido em um tubo Falcon de 50 mL. O resíduo foi lavado com a solução nítrica, e a solução de lavagem foi recolhida no mesmo tubo. O volume foi completado com a solução nítrica, e a solução final foi analisada por ICP OES para a quantificação de boro.

3.2. Avaliação de fundentes para a fusão de amostras geológicas

Ácido bórico (H_3BO_3), bem como tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$), foi testado como fundente para a dissolução de dois materiais de referência certificados (MRCs): rocha de basalto NIST SRM 688 e minério de manganês NIST SRM 25d. O procedimento de fusão consistiu em se adicionar fundente (1,0 g) à amostra (0,1 g) na proporção de 10:1, e aquecer a mistura em uma mufla a $1000^\circ C$ durante 1 h. O fundido foi tratado conforme procedimento descrito no item 3.1. A solução final foi analisada por FAAS para a quantificação de Fe, K, Mn e Mg. Esse experimento foi realizado cinco vezes ($n = 5$).

4. Resultados e Discussão

4.1. Influência do tipo de álcool e aquecimento na eficiência de eliminação de boro

A Tabela 1 apresenta as percentagens de boro e a massa de boro, que foi utilizado na forma de H_3BO_3 . Apesar da eliminação do boro utilizando combustão (99,4%) ser maior que aquela utilizando placa de aquecimento (93,7 e 82,8% para metanol e etanol, respectivamente) o volume total (50 mL) de álcool (metanol ou etanol) utilizado até a obtenção de massa constante do resíduo, empregando combustão com chama, foi maior que aquele (20 mL) utilizado no aquecimento em placa elétrica. Considerando que a percentagem eliminada de boro (93,7%) obtida após a adição de metanol e aquecimento em placa elétrica é satisfatória, e o volume de metanol gasto (20 mL) foi menor, esses parâmetros foram eleitos para os próximos experimentos.

Tabela 1. Massa de boro em mg ($n = 1$).

	Metanol		Etanol	
	Placa de aquecimento	Combustão com chama	Placa de aquecimento	Combustão com chama
Inicial	175 (100)	175 (100)	175 (100)	175 (100)
Residual	11 (6,3)	0,7 (0,40)	30 (17,1)	0,5 (0,29)
Eliminada	164 (93,7)	174 (99,4)	145 (82,8)	174 (99,4)

Entre parênteses estão as percentagens de boro em relação à massa inicial.

4.2. Avaliação de fundentes para a fusão de amostras geológicas

A Tabela 2 apresenta as recuperações dos elementos majoritários presentes nos MRCs NIST SRM 688 e NIST SRM 25d. Recuperações entre 80 e 120% foram consideradas satisfatórias (US EPA, 2014). As recuperações da maioria dos elementos quantificados por FAAS no NIST SRM 688, após fusão com $Li_2B_4O_7$ ou H_3BO_3 , foram satisfatórias. Potássio foi uma exceção (recuperação de 57,1%), quando foi utilizada a fusão com H_3BO_3 . Esse fato provavelmente ocorreu devido à dissolução incompleta da amostra. Tetraborato de lítio é um fundente ácido enquanto que B_2O_3 é um fundente básico e, portanto, reagem diferentemente com a amostra, dependendo da sua composição mineralógica. Além disso, tetraborato de lítio funde a $845^\circ C$ enquanto que trióxido de boro funde a uma temperatura menor ($580^\circ C$).

Em relação ao NIST SEM 25d, as recuperações de Fe e K foram satisfatórias enquanto que aquelas obtidas para Mn utilizando $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ou H_3BO_3 foram de 121 e 130%, respectivamente. As recuperações superestimadas não puderam ser explicadas. Magnésio não pode ser determinado quando foi utilizado $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Esse fato ocorreu devido à alta instabilidade da chama. Diluições maiores para evitar esse problema foram testadas. Entretanto, o analito não foi detectado, já que a sua concentração era relativamente baixa.

Tabela 2. Valores de frações de massa (%) e recuperações de elementos majoritários obtidos por FAAS após fusão de MRCs com diferentes fundentes (n = 5).

NIST SRM 688

Analito	Certificado	<i>U</i>	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	SD	Recuperação	H_3BO_3	SD	Recuperação
Fe_2O_3^*	10,35	0,04	10,9	0,2	105	10,9	0,2	105
K_2O	0,187	0,008	0,181	0,004	96,9	0,107	0,005	57,1
MnO	0,167	0,002	0,152	0,001	91,1	0,179	0,002	107
MgO	8,4	n.r.	8,3	0,1	98,2	8,5	0,7	101

NIST SRM 25d

Analito	Certificado	<i>U</i>	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	SD	Recuperação	H_3BO_3	SD	Recuperação
Fe_2O_3^*	3,91	0,18	3,8	0,1	96,0	3,95	0,04	101
K_2O	0,928	0,041	0,85	0,01	92,1	0,8	0,1	87,1
MnO	51,78	n.r.	62	2	121	67	2	130
MgO	n.r.	n.r.	n.d.	n.d.	n.d.	0,31	0,01	n.d.

*Ferro total, *U* – incerteza expandida, 95% de nível de confiança; SD – desvio padrão, n.r. – não reportado; n.d. – não determinado.

5. Conclusão

O conhecimento da mineralogia das amostras é de fundamental importância para o entendimento das reações de fusão de amostras geológicas contendo fases refratárias que não são facilmente dissolvidas em ácidos. Os experimentos continuam.

6. Agradecimento

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

7. Referências Bibliográficas

ASTM International Chapter 7-**Miscellaneous Dissolutions**, in A Manual for the Chemical Analysis of Metals, ed. T. Dulski (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1996), p. 82-92.

MUTSUGA, M.; SATO, K.; KAWAMURA, Y. Analytical methods for SiO₂ and other inorganic oxides in titanium dioxide or certain silicates for food additive specifications. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v.28, p. 423-427, 2011.

NETE, M.; PURCELL, W.; SNYDERS, E.; NEL, J.T. Alternative dissolution methods for analysis of niobium containing samples. **South African Journal of Chemistry**, v.63, p. 130134, 2010.

samples TOTLAND, M.; JARVIS, I.; JARVIS, K.E. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological by plasma spectrometry. **Chemical Geology**, v.95, p.32-62, 1992.

US EPA Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, Method 6010D, revision 4, 2014.