

# **Abertura de amostras minerais complexas com utilização de digestor por micro-ondas**

## **Digestion of complex mineral samples using microwave-assisted oven**

**Inês Gomes Fraga**

Bolsista PCI, Química

**Manuel Castro Carneiro**

Supervisor, Químico, D.Sc.

### **Resumo**

A análise química de amostras minerais por via úmida geralmente emprega uma etapa prévia de solubilização dos constituintes da amostra, que é denominada digestão ou abertura da amostra. Nas últimas décadas, o forno de micro-ondas se tornou uma alternativa atraente para os laboratórios de geoquímica, devido a sua rapidez, menor consumo de reagentes e alta eficiência na digestão de amostras. A análise de sílica reativa e alumina disponível consiste em um ensaio indispensável para a caracterização de bauxitas. Porém, o método tradicional é lento, moroso, e geralmente apresenta problemas de vazamento da solução digestora, causado pelo desgaste da rosca do reator. Portanto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um método para a determinação de sílica reativa e alumina disponível utilizando a digestão em forno de micro-ondas. Os resultados indicaram que a digestão em forno de micro-ondas é mais rápida em comparação com o método convencional e possui boa precisão (RSD<3%), apesar de ainda necessitar de otimização das condições de digestão para atingir exatidão satisfatória.

**Palavras-chave:** bauxita; alumina disponível; sílica reativa; micro-ondas.

### **Abstract**

The wet chemical analysis of mineral samples generally employs a previous step of solubilization of the sample constituents, which is called sample digestion. In recent decades, the microwave oven has become an attractive alternative for geochemistry laboratories, due to its speed, lower consumption of reagents, and high efficiency in sample digestion. The analysis of reactive silica and available alumina is indispensable for the characterization of bauxites. However, the traditional method is time-consuming and generally presents problems with leakage of the digestion solution, caused by damage to the reactor screw. Therefore, the objective of this work was to develop a method for the determination of reactive silica and available alumina using digestion in a microwave oven. The results indicated that microwave oven digestion is faster compared to the conventional method and has good precision (RSD<3%), although it still requires optimization of digestion conditions to reach satisfactory accuracy.

**Keywords:** bauxite; available alumina; reactive silica; microwave.

## 1. Introdução

A análise química de amostras minerais por via úmida geralmente emprega uma etapa prévia de solubilização dos constituintes da amostra, que é denominada digestão ou abertura da amostra. Neste processo de solubilização geralmente são utilizados ácidos, bases ou sais, juntamente com aquecimento a elevadas temperaturas, devido ao caráter refratário dos minerais (KRUG; ROCHA, 2016). Estudos indicam que cerca de 61% do tempo gasto e 30% dos erros em uma análise química estão associados à etapa de digestão. Esta etapa ainda representa de 70 a 95% de todo tempo gasto no processo analítico (ARRUDA; SANTELLI, 1997). O desafio torna-se ainda maior quando deseja-se dissolver seletivamente apenas parte da amostra a fim de realizar uma análise de especiação. Nas últimas décadas, o forno de micro-ondas se tornou uma alternativa atraente para os laboratórios de geoquímica, devido a sua rapidez de aquecimento, menor consumo de reagentes e alta eficiência na digestão de amostras (FLORES, 2014). Em sistemas fechados, maiores temperaturas de digestão são alcançadas quando comparadas com aquelas obtidas em sistemas abertos. Isso ocorre porque à medida que a mistura ácida é aquecida e seus vapores são liberados simultaneamente aos produtos gasosos de decomposição da amostra, a pressão interna do frasco aumenta, elevando então, a temperatura de ebulição dos ácidos e promovendo uma digestão mais eficiente e mais rápida (WHITTY-LÉVEILLÉ, 2016). Também, ocorrem menores riscos de: contaminação cruzada, perda dos analitos por projeção e de analitos voláteis. Apesar dessas vantagens, o uso do forno de micro-ondas é praticamente restrito aos métodos que necessitam de digestão completa da amostra para realização de análise química total. As análises de sílica reativa e alumina disponível consistem em ensaios indispensáveis para a caracterização de bauxitas. Nesta análise, o processo de lixiviação do alumínio por uma solução de NaOH é simulado em laboratório, empregando condições semelhantes ao processo Bayer, que é a rota comercial mais importante para a purificação da bauxita e produção de hidróxido de alumínio e óxido de alumínio (BUCHNER et al., 1989). A utilização da solução de NaOH se deve ao fato de os minerais portadores de alumínio gibbsita, boehmita e diásporo serem solúveis sob condições moderadas de pressão e temperatura, diferentemente dos demais constituintes da bauxita (ULLMANN, 1998). Porém, o método tradicional, que está implementado no CETEM, geralmente utiliza reatores de aço inox e aquecimento em estufa rotatória. Este método é lento, moroso, e geralmente apresenta problemas de vazamento da solução alcalina, causado pelo desgaste da rosca do reator. Portanto, a alternativa de substituir o método convencional por um novo método de digestão em forno de micro-ondas torna-se bastante atrativa a fim de reduzir o custo e o tempo de análise.

## 2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um método para a determinação de sílica reativa e alumina disponível utilizando a digestão em forno micro-ondas, visando a substituição do método tradicional (processo Bayer).

### 3. Material e Métodos

Para a execução deste trabalho, 5 materiais de referência certificados (MRCs) de bauxita foram utilizados: BXGO-1, BXPA-2, BXSP-1, SG-042 e BXMG-6. Cada MRC foi digerido em triplicata utilizando forno de Micro-ondas da Anton Paar, modelo Multiwave Pro. Um espectrômetro de absorção atômica de chama (FAAS) da Varian, modelo 55B foi utilizado para as determinações de alumina disponível e sílica reativa.

O procedimento de digestão adotado foi baseado nas condições utilizadas na análise tradicional e que simulam o processo Bayer. Mediu-se exatamente 1,3000 g de cada amostra no vaso de reação do equipamento, onde foram adicionados 10,0 mL de solução de NaOH 102 g/L. O vaso de reação foi fechado e colocado no rotor NXF100. O rotor preenchido foi colocado no micro-ondas e submetido a uma rampa de aquecimento de 20 minutos até atingir 175°C, seguido de manutenção do patamar em 175°C por mais 30 minutos. Ao término da digestão, os vasos foram resfriados por 15 min até atingirem temperatura ambiente e toda mistura transferida para tubo de centrifuga. A mistura foi centrifugada a 4500 rpm, por 10 min e o licor sobrenadante transferido para balão volumétrico de 500 mL. O resíduo sólido remanescente no tubo foi lavado três vezes com solução de NaCl 1% m/v e, após nova centrifugação, as soluções de lavagem foram transferidas para o mesmo balão contendo o licor original. O volume do balão foi então completado com água deionizada e esta solução utilizada para a determinação de alumina disponível por FAAS. O resíduo sólido contido no tubo de centrífuga foi então dissolvido pela adição de 50 mL de solução de ácido nítrico 5% v/v e agitação mecânica por 10 minutos. Esta solução foi então filtrada e utilizada para a determinação de sílica reativa também por FAAS.

Após as análises, a exatidão do método foi medida para cada MRC pelo cálculo das recuperações analíticas. A recuperação pode ser calculada através da razão entre a média dos valores medidos de alumina disponível ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sílica reativa ( $\text{SiO}_2$ ) e os respectivos valores de referência, presentes nos certificados de cada MRC. Neste trabalho, foram consideradas satisfatórias recuperações entre 95 e 105%. Já a precisão do método foi estimada pelo cálculo do desvio padrão relativo (RSD), todos os resultados o RSD estão inferior a 3% considerados satisfatórios.

### 4. Resultados e Discussão

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados e as recuperações em % para a determinação de alumina aproveitável e sílica reativa por FAAS.

Tabela 1. Resultados analíticos para a determinação de alumina aproveitável por FAAS.

MRC	Medido (% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Certificado (% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Recuperação (%)	Desvio Padrão (%)	RSD (%)
BXGO-1	55,5	59,3 ± 0,5	93,6	0,38	0,69
BXPA-2	47,5	50,6 ± 0,4	93,8	0,27	0,58
BXMG-6	40,6	41,83 ± 0,3	97,1	0,52	1,3
BXSP-1	36,5	40,0 ± 0,3	91,4	0,11	0,30
SG-042	24,8	25,06 ± 1,4	98,6	0,30	1,2

Tabela 2. Resultados analíticos para a determinação de sílica reativa por FAAS.

MRC	Medido (% SiO <sub>2</sub> )	Certificado (% SiO <sub>2</sub> )	Recuperação (%)	Desvio Padrão (%)	RSD (%)
BXGO-1	0,59	0,52 ± 0,01	113	0,01	2,1
BXPA-2	4,8	4,2 ± 0,1	115	0,09	1,8
BXMG-6	1,19	1,063 ± 0,058	112	0,02	1,3
BXSP-1	10,0	7,8 ± 0,3	128	0,10	1,0
SG-042	10,4	9,55 ± 0,87	108	0,12	1,1

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, para alumina disponível, observa-se que recuperações satisfatórias (97,1 e 98,6%) foram obtidas apenas para os MRCs BXMG-6 e SG-042, respectivamente. Os demais materiais apresentaram recuperações acima de 91%, mas inferiores a 95%, o que foi considerado insatisfatório. Estes resultados indicam que uma pequena parte da alumina disponível não foi lixiviada nas condições experimentais testadas. Todas as recuperações calculadas para a sílica reativa variaram entre 108 e 128%, o que é considerado não satisfatório pelo critério adotado neste trabalho. Estes resultados mostram que uma quantidade maior de sílica está sendo dissolvida nas condições experimentais adotadas. Finalmente, todos os valores de RSD calculados foram satisfatórios, variando entre 0,30 e 2,1%, indicando que o método possui precisão adequada. Portanto, diante dos resultados obtidos, ficou evidente que o método proposto necessita de otimização dos parâmetros de digestão em relação ao tempo, temperatura e a concentração da solução de NaOH a fim de alcançar melhores exatidões, principalmente em relação à sílica reativa.

## 5. Conclusão

Um novo método de digestão em micro-ondas para a determinação de alumina disponível e sílica reativa foi avaliado. Os resultados obtidos indicaram que o método proposto possui precisão satisfatória (RSD<3%), mas não possui boa exatidão para a maioria dos MRCs testados. Portanto, o método será otimizado para alcançar uma melhor exatidão.

## 6. Agradecimentos

Ao meu orientador, Dr. Manuel Castro Carneiro, aos colaboradores Andrey Linhares e Kátia de Cássia B. Alexandre e a equipe Coami pelo companheirismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao Dr. Arnaldo Alcover Neto pela confiança em meu trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão da bolsa.

## 7. Referências Bibliográficas

ARRUDA, M.A.Z.; SANTELLI, R.E. Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte, Química Nova, v. 20, n. 6, 638-643, 1997.

BUCHNER, W.; SCHIELBS, R.; WINTER, G.; BUCHEL, K.H.; Industrial Inorganic Chemistry, VCH Publishers: New York, 1989, p.247-255.

FLORES, E.M.M. Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination, 1ª edição, Elsevier, Amsterdam, 2014.

KRUG, F.J.; ROCHA, F.R.P. Métodos de preparo de amostras para análise elementar, 1ª ed, EditSBQ, São Paulo, 2016.

ULLMANN'S. Encyclopedia – Industrial Inorganic chemistry and Products, Willey-VCH: Weiheim, 1998, v.1, 25-83.

WHITTY-LÉVEILLÉ, L. Développement d'une méthode d'analyse des éléments de terres rares (ETR) par ICP-MS/MS, Dissertação de mestrado, Programa de pós-graduação em engenharia de materiais e metalurgia, Universidade de Laval, Québec, 2016.