

# ESPECIAÇÃO DE SÍLICA E ESTUDO COMPARATIVO DE METODOLOGIAS DE DIGESTÃO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM DIATOMITO

**Melissa dos Santos Andrade**

Bolsista de Inic. Científica, Farmácia, UFRJ

**Maria Alice Cabral de Góes**

Orientadora, Eng<sup>a</sup>. Metalúrgica, D. Sc.

**Nilza Maria Miranda de Oliveira**

Co-orientadora, Química

**Silvia Cristina Alves França**

Co-orientadora, Eng<sup>a</sup>. Química, D. Sc.

## RESUMO

*Neste estudo foi realizada a avaliação da eficácia dos métodos de especiação de sílica em diatomitos, utilizando-se amostras provenientes da lagoa de Mucugê (Bahia). A metodologia de especiação consistiu na determinação de sílica total por fluorização direta, sílica de caulinita por fator estequiométrico relacionado ao teor de alumínio, sílica de quartzo por insolubilização em banho de soda e posterior fluorização e, sílica amorfa (ou de diatomita) por diferença entre a sílica total e as demais. Dois métodos de digestão de diatomito, visando a determinação de ferro por espectrometria de absorção atômica com chama (EAA-Chama) e alumínio por espectrometria de emissão com*

*plasma indutivamente acoplado (ICP-Plasma), foram estudados - por microondas e por via úmida (chapa elétrica). Estes utilizaram os mesmos reagentes para solubilização (ácido fluorídrico, ácido nítrico e ácido clorídrico), entretanto diferiram no que tange ao tempo da solubilização, segurança oferecida ao analista, lançamento de vapores ácidos ao meio ambiente, quantidade de reagente utilizado, entre outros fatores. Todos os métodos estudados apresentaram como medida de precisão, coeficiente de variação menor que 5%, o que, na prática, é considerado aceitável. Os resultados de média obtidos em ambas as metodologias de solubilização não diferem significativamente (Dif.%<5).*

## 1. INTRODUÇÃO

O diatomito, popularmente conhecido como "diatomita", é uma rocha composta por carapaças silicatadas de algas diatomáceas, sendo constituída por fragmentos de conchas, materiais orgânicos e inorgânicos tais como alumina ferro, metais alcalinos, entre outros<sup>1</sup>. Tal qual ocorre na natureza, a diatomita contém uma quantidade apreciável de água livre, que pode variar de 10 a 60% em peso. Os contaminantes usuais de formações sedimentares são quartzo, argila, carbonatos, etc<sup>2</sup>.

As carapaças das diatomáceas possuem formato navicular e apresentam orifícios, os quais designam a elevada propriedade filtrante deste material. Dessa forma, o valor da diatomita e seu largo uso são determinados pelas suas propriedades de estrutura microscópica, porosidade, baixa densidade aparente, elasticidade, capacidade de absorção, inércia química, baixa condutividade térmica, baixo peso específico, granulometria (alta superfície específica)<sup>2,3</sup>.

A distribuição do consumo de diatomita no Brasil se dá em 80% como auxiliar de filtração (bebidas, insulina, outros) e 20% como carga industrial, isolante térmico e acústico, abrasivo, carreador, entre outros<sup>2,3</sup>. Em relação à diatomita nacional os fabricantes de cerveja, que estão entre os maiores consumidores de diatomita para filtração, alegam a alteração do odor e sabor do filtrado, presença de microorganismos e falta de uniformidade granulométrica, resultando em um baixo rendimento na filtração (baixa permeabilidade)<sup>2,3</sup>. Um produto padrão para a filtração deve apresentar as seguintes características: SiO<sub>2</sub> total em torno de 90%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menor que 4,0%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menor que 0,5%, tamanho de partícula maior que 25 $\mu$ m.

A importância da análise química de ferro e alumínio durante o acompanhamento do processo está no fato de que estes metais sinterizam às altas temperaturas de calcinação e ocupam os orifícios das carapaças das diatomáceas, comprometendo as propriedades filtrantes do material. Além disto, o ferro modifica a cor e o sabor do filtrado, como observado pelos fabricantes de cerveja, e contamina alimentos, bebidas e medicamentos.

Com relação à especiação química de sílica o maior interesse dos solicitantes das análises é conhecer o teor de sílica amorfa (ou de diatomita), considerando que este tipo de sílica encontra-se depositada nas carapaças

das diatomáceas, portanto, um elevado teor de sílica amorfa indica um diatomito com alto número de carapaças e, conseqüentemente, um produto de maior qualidade, visto que formará uma torta com maior propriedade filtrante.

A especiação de sílica engloba diversas considerações prévias que estão descritas a seguir. A determinação de sílica total pode ser realizada por fluorização direta da amostra, visto que, na diatomita, a sílica está livre, o que torna desnecessário qualquer tipo de tratamento para sua liberação. A sílica de caulinita pode ser obtida, estequiometricamente, a partir do teor de alumínio analisado na amostra, pois sabe-se que todo alumínio presente na amostra de diatomita é proveniente do caulim<sup>4</sup>.

No que tange à determinação da sílica de quartzo, encontrou-se diversas metodologias na literatura<sup>5,6</sup>. Pérsio Santos et al<sup>5</sup> verificaram que a análise térmica diferencial da amostra não foi adequada para identificação das diferentes espécies de sílica, visto que os espectros obtidos não eram bem definidos. Com o tratamento da amostra com carbonato de sódio 2% anteriormente testado por Eggimann et al<sup>6</sup>, verificou-se, através de análise por difração de raio-x, que o resíduo obtido não continha quartzo, o que os levou à conclusão de que este método não seria eficaz para solubilização total da sílica amorfa. Finalmente, Pérsio Santos et al<sup>5</sup> verificaram que o método de dissolução à quente com hidróxido de sódio 20% forneceu uma variação experimental aceitável para determinação de sílica de quartzo em diatomitos.

Para o acompanhamento do projeto PADCT - Beneficiamento da Diatomita da Bahia - em desenvolvimento no CETEM, foram implementados no Departamento de Química Analítica (DQA) métodos analíticos para especiação de sílica, bem como método de solubilização por microondas, para determinação de metais em diatomito.

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a eficácia dos métodos de especiação de sílica e de solubilização de metais, por microondas, em diatomito.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de diatomita "in natura" (D1) e diatomita lavada (D2) foram homogeneizadas e quarteadas para obtenção de cerca de 1Kg de cada uma. Foram realizadas as determinações de umidade, P.F., SiO<sub>2</sub> total, SiO<sub>2</sub> de quartzo, SiO<sub>2</sub> amorfa, SiO<sub>2</sub> de caulinita, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme apresentado na figura 1. A lista de equipamentos utilizados é apresentada na tabela 1.

**Tabela 1 - Lista de equipamentos utilizados**

| EQUIPAMENTO  | MARCA / MODELO          |
|--|-------------------------|
| Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP - Plasma) | Perkin Elmer 2000       |
| Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (EAA-chama)                   | Varian AA-6             |
| Balança Analítica (sensibilidade = 0,1mg)                                  | Sartorius               |
| Estufa regulada à 110°C  | FANEM                   |
| Forno mufla  | FORNAÇO                 |
| Forno de microondas  | Microdigest 3.6 PROLABO |
| Aspirador de vapores   | Aspivap PROLABO         |
| Fluorescência de Raio-X (FR-X)   | Philips PW2400          |

#### 3.1. Determinação de Umidade e Perda ao Fogo (P.F.)

As análises de umidade e perda ao fogo foram realizadas na amostra "in natura" e lavada. Os teores de umidade e P.F. foram determinados através da perda de massa da amostra, quando submetida à secagem em estufa à 110°C, e à calcinação em forno mufla à 1000°C, respectivamente, até massa constante.

$$\% \text{Umidade e \%P.F. (base úmida)} = \frac{(M1 - M2) * 100}{M} \quad (\text{Eq.1})$$

$$\% \text{P.F. (base seca)} = \frac{(1 - [100 - \% \text{P.F. (base úmida)}]) * 100}{(100 - \% \text{Umidade})} \quad (\text{Eq.2})$$

Onde: M1 = massa do recipiente + amostra (g)

M2 = massa do recipiente + amostra após tratamento (g)

M = massa inicial de amostra (g)

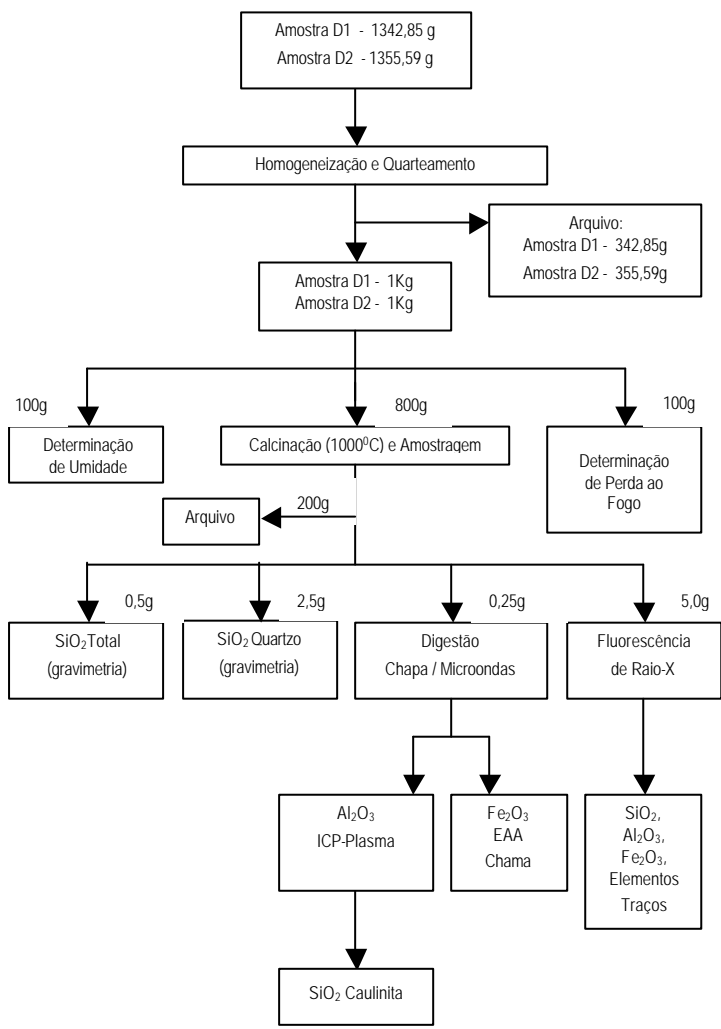


Figura 1 - Etapas envolvidas durante a execução do Projeto

### 3.2. Especificação de Sílica

#### 3.2.1. Determinação de Sílica Total

A sílica total foi determinada por fluorização direta em uma massa de 0,5000g de amostra, utilizando-se dois ataques ácidos com 2mL de ácido nítrico concentrado e 10mL de ácido fluorídrico concentrado. O teor de SiO<sub>2</sub> total foi calculado pela seguinte equação:

$$\% \text{SiO}_2 \text{ total} = \frac{(\text{massa do cadinho} - \text{amostra}) - (\text{massa após fluorização})}{\text{massa de amostra}} \quad (\text{Eq.3})$$

Reação<sup>5</sup>:  $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} + x\text{HNO}_3 \rightarrow \text{SiF}_4 (\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + x(\text{M})\text{NO}_3$ , onde M=metal.

#### 3.2.2. Determinação de Sílica de Quartzo

Uma massa de 2,5000g de amostra foi colocada em bécher de polietileno e deixou-se em banho-maria com 20mL de hidróxido de sódio 200g/L durante quatro horas, agitando-se ocasionalmente. Filtrou-se o resíduo em papel malha fechada até a ausência de alcalinidade, lavando-se com água quente. Atacou-se o resíduo do papel de filtro com 10mL de ácido clorídrico concentrado e 150mL de água. Filtrou-se esta solução em papel malha fechada, lavando-se com água quente e calcinou-se o papel de filtro com resíduo em cadinho de platina, em forno mufla à 900°C, durante uma hora. O resíduo calcinado, contendo a sílica de quartzo, foi submetido à fluorização direta com 4mL de ácido nítrico e 10mL de ácido fluorídrico, o que permitiu a determinação da sílica de quartzo por gravimetria, de acordo com a Eq.3.

#### 3.2.3. Determinação de Sílica de Caulinita

O teor de sílica de caulinita foi calculado pela seguinte equação:

$$\% \text{SiO}_2 \text{ de caulinita} = \% \text{Al}_2\text{O}_3 * 1,1785 \quad (\text{Eq.4})$$

### 3.2.4. Determinação de Sílica Amorfa (ou de Diatomita)

O teor de sílica amorfa foi calculado subtraindo-se do teor da sílica total, os teores das sílicas de quartzo e caulinita segundo a equação:

$$\% \text{SiO}_2 \text{ amorfa} = \% \text{SiO}_2 \text{ total} - (\% \text{SiO}_2 \text{ quartzo} + \% \text{SiO}_2 \text{ caulinita}) \quad (\text{Eq.5})$$

### 3.3. Digestão da amostra para análise de metais

Foi realizado um estudo comparativo entre a solubilização ácida e a solubilização por microondas, para determinação de metais. A vantagem do microondas é a rapidez na digestão, menor consumo de reagentes, menor danos causados ao meio ambiente, menor custo/benefício, entre outros<sup>7</sup>.

Durante a irradiação por energia de microondas, moléculas polares e íons são energizados através do mecanismo de rotação de dipolos e condutância iônica respectivamente, causando rápido aquecimento da fase aquosa. Contudo a energia de microondas não somente afeta o meio de digestão (geralmente uma mistura de ácidos minerais), mas também é absorvida pelas moléculas da amostra. Isto aumenta a energia cinética da matriz e causa aquecimento interno e polarização diferenciada, que expande, agita e rompe camadas superficiais do material sólido expondo superfície nova para o ataque ácido<sup>7</sup>.

No aquecimento por condução (chapa elétrica), a temperatura na superfície externa da parede do recipiente é maior que o ponto de ebulição do ácido. Enquanto que no aquecimento por microondas a parede do recipiente é transparente à energia de Microondas e a mistura amostra-ácido absorve a mesma, portanto o tempo de digestão e o volume de ácidos utilizados podem ser diminuídos<sup>7</sup>. Em ambas as solubilizações realizou-se a determinação de ferro total por EAA-chama e alumínio por ICP-Plasma.

#### 3.3.1. Digestão por chapa elétrica

No procedimento de digestão por chapa elétrica, realizou-se dois ataques com mistura de 2mL de ácido nítrico e 10mL de ácido fluorídrico concentrado, em uma massa de 0,2500g de amostra. Retomou-se com 30mL de HCl 1:2 transferindo-se a solução para balão volumétrico de 200mL avolumando-se com água. O tempo total de solubilização foi de 16 horas.

### 3.3.2. Digestão por Forno de Microondas

Em uma massa de 1g de amostra realizou-se o procedimento de digestão descrito na tabela 2. O tempo total de solubilização foi de 25 minutos.

**Tabela 2 - Etapas do processo de digestão por microondas**

| Passo | Peso (g) | Reagente                         | Volume (mL) | Temperatura Limite (°C) | Potência (%) | Tempo (min) |
|-------|----------|----------------------------------|-------------|-------------------------|--------------|-------------|
| 1     | 1,0000   | HNO <sub>3</sub> conc<br>HF conc | 2<br>15     | -                       | -            | -           |
| 2     | -        | -                                | -           | 200                     | 80           | 2           |
| 3     | -        | -                                | -           | 200                     | 90           | 5           |
| 4     | -        | HNO <sub>3</sub> conc            | 2           | 200                     | 90           | 15          |
| 5     | -        | HCl conc                         | 10          | 200                     | 15           | 2           |

Passo 1: adição dos reagentes; Passo 2: digestão da amostra; Passo 3: secagem da amostra; Passo 4: adição dos reagentes e secagem da amostra; Passo 5: solubilização da amostra (retomada).

### 3.4. Caracterização Química por Fluorescência de Raio-X (FR-X)

Uma massa de aproximadamente 5g de cada amostra foi preparada sob a forma de pastilha prensada. A caracterização total das amostras foi realizada utilizando-se o programa de análise semi-quantitativo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas  $n$  determinações independentes, para cada um dos elementos característicos do diatomito em estudo, cujos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação<sup>9</sup> são apresentados na tabela 3. A exatidão dos resultados não pode ser avaliada devido a falta de material de referência certificado (MRC) disponível no mercado, para este tipo de matriz. Nesse caso, decidiu-se por calcular o coeficiente de variação ( $cv$ ), que expressa a variabilidade dos resultados como uma porcentagem do valor de média, e avaliar sua adequação com base em considerações subjetivas do que é satisfatório na prática<sup>8</sup>. O Departamento de Química Analítica (DQA) estipulou aceitável quando o coeficiente de variação ( $cv$ ) for menor que 5%.



**Tabela 3 - Dados das determinações dos elementos característicos da diatomita**

| Elemento                         |       | Amostra D1 |               |       | Amostra D2 |               |       |
|----------------------------------|-------|------------|---------------|-------|------------|---------------|-------|
|                                  |       | n          | média ? s     | % cv  | n          | média ? s     | % cv  |
| % Umidade                        |       | 5          | 79,10 ? 0,72  | 0,91  | 5          | 52,71 ? 0,61  | 1,17  |
| % P.F. base úmida                |       | 5          | 86,40 ? 0,50  | 0,58  | 5          | 67,30 ? 0,29  | 0,43  |
| %P.F. base seca                  |       | 5          | 34,98 ? 0,36  | 1,02  | 5          | 30,87 ? 0,61  | 1,99  |
| %SiO <sub>2</sub> Total          |       | 7          | 93,49 ? 0,30  | 0,32  | 7          | 90,60 ? 0,15  | 0,16  |
| %SiO <sub>2</sub> Quartzo        |       | 7          | 1,56 ? 0,08   | 4,95  | 7          | 3,53 ? 0,15   | 4,39  |
| %SiO <sub>2</sub> Caulinita      |       | 7          | 7,36 ? 0,21   | 2,80  | 5          | 9,19 ? 0,18   | 1,92  |
| %SiO <sub>2</sub> Amorfa         |       | -          | 84,57 ? 0,37  | 0,44  | -          | 77,88 ? 0,28  | 0,36  |
| % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Chapa | 7          | 0,227 ? 0,009 | 4,161 | 7          | 0,449 ? 0,009 | 2,012 |
|                                  | Forno | 7          | 0,239 ? 0,011 | 4,649 | 7          | 0,439 ? 0,009 | 2,004 |
| % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Chapa | 7          | 6,24 ? 0,18   | 2,80  | 5          | 7,80 ? 0,15   | 1,93  |
|                                  | Forno | 7          | 6,34 ? 0,18   | 2,76  | 5          | 7,49 ? 0,29   | 3,81  |

Para todos os resultados , independente do tipo de solubilização, verifica-se um coeficiente de variação dentro do limite aceitável, ou seja, todas possuem precisão satisfatória ( $cv < 5\%$ ) . Os resultados de solubilização para determinação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em forno de microondas em relação aos obtidos em chapa elétrica diferem no máximo de 5%, o que demonstra que o método desenvolvido é adequado. Nas análises de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, destaca-se que a utilização da abertura em chapa de aquecimento leva a um risco de contaminação considerável, pois o tempo de exposição da amostra é relativamente grande (aproximadamente 16h).

A tabela 4 apresenta os resultados da caracterização das amostras por fluorescência de raio-x utilizando o programa semi-quantitativo de análise. Para os casos do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cujos teores são da ordem de 5 a 10% e menor que 1%, respectivamente, verifica-se que a diferença entre os resultados obtidos por via úmida e FR-X, podem chegar a cerca de 20%. Por outro lado, para sílica total, cujo teor é maior que 90%, essa diferença é menor que 1%. Cabe ressaltar que quando o objetivo é apenas o acompanhamento de processos, a diferença observada não é significativa, porém, quando estiver sendo realizada a caracterização quantitativa do insumo do processo ou do produto final, deve-se recorrer às técnicas clássicas de análise (ICP-Plasma, EAA-Chama).

**Tabela 4 - Resultados da Caracterização por Fluorescência de Raio-X**

| Elemento                         | Amostra D1               |           |        | Amostra D2                            |           |        |
|----------------------------------|--------------------------|-----------|--------|---------------------------------------|-----------|--------|
|                                  | FR-X                     | Via Umida | Dif.%  | FR-X                                  | Via Umida | Dif.%  |
| %SiO <sub>2</sub> total          | 92,97                    | 93,49     | 0,56   | 91,157                                | 90,60     | -0,61  |
| % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,075                    | 6,24      | 18,67  | 7,135                                 | 7,80      | 8,53   |
| %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,278                    | 0,227     | -22,47 | 0,55                                  | 0,449     | -22,49 |
| %K <sub>2</sub> O                | 0,175                    | -         | -      | 0,311                                 | -         | -      |
| Elementos Traços                 | Na, Mg, P, S, Ti, Ni, Cu |           |        | P, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Zr, Sb |           |        |

## 5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que o método de especiação de sílica testado foi satisfatório para o diatomito em questão, tendo em vista que obtiveram-se resultados precisos. Devido à falta de disponibilidade de MRC no mercado, não foi possível avaliar a exatidão dos métodos implementados. Ambas as metodologias de solubilização avaliadas para determinação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram resultados precisos ( $cv < 5\%$ ) e os valores de média não diferem significativamente (Dif.%<5%), entretanto, a solubilização por forno de microondas é mais indicada devido à diversos fatores, tais como: maior rapidez do processo de digestão, menor volume de reagentes consumido, maior segurança ao analista, menor contaminação do meio ambiente, entre outros. Finalmente, com relação a análise por FR-X, conclui-se que a determinação de sílica total pode ser realizada quantitativamente, enquanto que os teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidos por esta técnica são apenas semi-quantitativos. Indicamos a técnica de FR-X para o acompanhamento de processos, quando não for necessário a especiação de sílica, pois esta é uma técnica relativamente rápida a qual não necessita da digestão prévia da amostra.

## BIBLIOGRAFIA

1. MELDAU, R. "A Bioquímica da Diatomita", CT - 00005266 - 8.
2. LUZ, A. B., SOBRINHO, J. A. C. (1979). "Beneficiamento de Diatomita do Ceará", Série Tecnologia Mineral, vol. 5, nº 5.
3. BATISTA, C. M., (1983). "Perfil Analítico da Diatomita", DNPM, vol. 11, 2.ed, p. 9-15.
4. ANDRADE, M. S., MIRANDA, N. M. M. O., SILVA, F. R.,(1999). "Caracterização Química da Diatomita", RI - 03/2000, CETEM - RJ.

5. SANTOS, P., SANTINI, P., SANTOS, H. S. (1971). "Determinação da Composição Quantitativa de um Diatomito da Bahia", *Cerâmica*, vol. 17. nº 66, p. 154-157.
6. EGGIMANN, D. W., MANHEIM, F. T., BETZER, P. R. (1980). "Dissolution and Analysis of Amorphous Silica in Marine Sediments", *J. Sedimentary Petrology*, vol. 50. nº 01, p. 215-225.
7. DVAP / LABORATÓRIO CENTRAL STP. "Digestores de amostras por microondas", Copasa - MG.
8. SILVA, S. G. G., GÓES, M. A. C., (1999). "Validação de Métodos de Análise Química", Relatório da VII Jornada de Iniciação Científica do CETEM - RJ.
9. SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J. (1997). "Fundamentals of Analytical Chemistry", USA, Saunders College Publishing, 7.ed., p.21-46.