

# Determinação de Alumínio em Rochas por Titulometria Indireta

**Danielle de Almeida Carvalho**

Bolsista de Inic. Científica, Lic. Química, UFRJ

**Gabriel Oliver Gonçalves**

Orientador, Geoquímico Ambiental, M. Sc.

## RESUMO

*Foi implementada uma metodologia para determinação de alumínio por titulometria indireta ácido-base em argilas. A amostra foi primeiramente dissolvida com uma mistura ácida nas proporções de  $4H_2O:5HNO_3:5H_2SO_4$  e o alumínio residual foi submetido à fusão e posterior dissolução ácida. A solução em*

*meio neutro, contendo alumínio, foi adicionado fluoreto, as hidroxilas liberadas foram tituladas com solução padronizada de HCl 0,05M. A determinação de alumínio pelo método proposto apresentou boa precisão e exatidão. Além disso, o método é simples e apresenta baixo custo e boa sensibilidade (LOD para  $Al_2O_3 = 0,18\%$ ).*

## 1. INTRODUÇÃO

Embora seja o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre não é fácil extraí-lo, pois só ocorre na forma de compostos (substância formada por dois ou mais elementos químicos). Está presente principalmente na forma de silicatos (feldspatos, micas, caulim, argila, etc.), bauxita ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ), corindon ( $Al_2O_3$ ), rubi ( $Al_2O_3$  com inclusão de  $Cr_2O_3$ ), safira ( $Al_2O_3$  com inclusão de  $TiO_2$  e  $Fe_2O_3$ ) e topázio ( $Al_2O_3$  com inclusão de  $MnO_2$ ).

Foi obtido livre pela primeira vez por Oersted, em 1825, em uma forma impura. Em 1827, Wöhler obteve o alumínio em uma forma mais pura e posteriormente Bunsen e Deville obtiveram-no praticamente puro. A criolita foi o primeiro minério empregado para a sua obtenção industrial. Atualmente, ele é extraído da bauxita que contem o metal em maiores proporções[1,2].

O processo para se obter alumínio primário é um dos que mais consome energia elétrica, já para se produzir o alumínio secundário (a reciclagem figura-1), o consumo de energia é muito baixo comparado com o para produzir o alumínio primário. Por exemplo, para reciclar uma tonelada de alumínio gasta-se somente 5% da energia que seria necessária para produzir essa mesma quantidade de alumínio primário, ou seja, a reciclagem do alumínio proporciona uma economia de 95% da energia, quantidade suficiente para manter iluminadas 48 residências por um mês. O preço pago por tonelada de latinhas vale 35 vezes mais do que o quilo de latas de aço ou do vidro, 10 vezes mais que um quilo de papel e 6 vezes mais do que o quilo da garrafa pet. Esse processo tem uma grande importância social por beneficiar as famílias que exercem a atividade de coleta com a geração de renda permanente. Cooperativas de catadores, aposentados, desempregados e subempregados encontram nessa atividade uma fonte de renda ou a sua complementação. Atualmente, segundo a ABAL (Associação Brasileira de Alumínio), estima-se que mais de 130 mil pessoas vivam exclusivamente da coleta de latas para a reciclagem. Para se ter uma idéia, a reciclagem de uma única latinha de alumínio economiza energia suficiente para manter um aparelho de TV ligado durante três horas.

Para se determinar alumínio total em amostras de silicatos e quando não se tem interesse em determinar sílica simultaneamente, a amostra é pré-tratada inicialmente com ácido fluorídrico. A completa dissolução é realizada normalmente com uma mistura de ácido sulfúrico e nítrico. Quando se tem interesse em se determinar simultaneamente sílica e alumínio, a amostra é normalmente dissolvida com uma mistura de ácido sulfúrico e nítrico e o resíduo insolúvel que é praticamente sílica, é separado por filtração. Em seguida, a sílica é fluorizada e determinada por diferença de massas. O resíduo restante dessa etapa é fundido, dissolvido e combinado com a solução anterior para determinação dos metais, incluindo o Al [3].

Vários métodos têm sido publicados para a determinação de alumínio em solução: espectrometria de absorção atômica com chama (EAA), espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), espectrometria de fluorescência de raios-X (RFX), potenciometria, gravimetria e espectrometria no UV-Visível (UV/Vis).

A determinação de Al por EAA é realizada utilizando chama de óxido nítrico e acetileno ( $N_2O/C_2H_2$ ). Esta técnica consegue determinar alumínio em

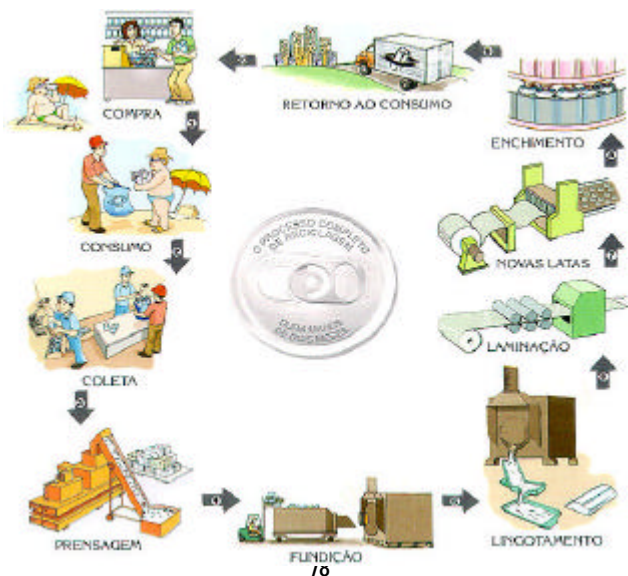
concentrações que variam de ppm a %. Para se determinar altas concentrações é utilizado o procedimento de diluições sucessivas. Em ambas as faixas de concentração os resultados são satisfatórios[3,4].

A técnica de ICP consegue também determinar baixos níveis de Al com a vantagem de ter uma faixa de linearidade bem mais ampla, podendo assim, determinar concentrações mais elevadas sem usar o recurso de diluição da amostra[4].

A técnica de FRX pode analisar Al em baixas e altas concentrações com boa reprodutibilidade, principalmente quando a matriz é conhecida, já que, o equipamento é calibrado com padrões que apresentam características semelhantes ao da amostra. Além disso, possui a vantagem de não necessitar de dissolução da amostra[3].

As técnicas de potenciometria e gravimetria [3,5] são normalmente aplicadas às amostras contendo Al em concentrações na faixa de % e UV/Vis para baixas concentrações[6].

FIGURA-1. Ciclo da reciclagem do alumínio



## 2. OBJETIVO

Implementar e otimizar uma metodologia simples, precisa e exata para determinação de alumínio em argilas.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. REAGENTES, SOLUÇÕES E AMOSTRAS

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (P.A.). Toda a água utilizada foi previamente destilada e deionizada. Foram utilizadas as seguintes soluções:

- a) mistura ácida: 4 partes de água, 5 partes de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e 5 partes de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- b) ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1M
- c) ácido fluorídrico (HF)
- d) ácido clorídrico (HCl) 0,05 M, 0,5M e 1M
- e) hidróxido de sódio (NaOH) 1M
- f) gluconato de sódio ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$ ) 1M
- g) fluoreto de sódio (NaF) 5M
- h) piro sulfato ou bissulfato de potássio ou sódio  $?(K,Na)_2S_2O_7 / (K,Na) HSO_4?$

i) solução-estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Al, preparada a partir do concentrado de uma ampola Titrisol, Merck.

## 3.2. PROCEDIMENTO

### 3.2.1. Dissolução ácida da amostra

Em um bécher de 400mL contendo 0,5 g de amostra, pesada com precisão de 0,1mg, foram adicionados 50mL da solução de mistura ácida (item 3.1). Foi colocado um vidro de relógio raiado sobre o bécher e levado à chapa aquecedora. Ao iniciar o desprendimento intenso de fumos brancos (SO<sub>3</sub>), o aquecimento foi mantido no mínimo por mais 60 minutos. Deixou-se esfriar e adicionaram-se 100mL de HCl 1M, lavando-se o vidro de relógio com essa solução. Cobriu-se o bécher com vidro de relógio liso e aqueceu-se novamente para solubilizar totalmente os sais solúveis. Filtrou-se em papel de filtro de média porosidade e o filtrado foi recolhido em balão volumétrico de 500mL. Lavou-se bem o bécher e o papel de filtro com HCl 0,5M e, em seguida, com água quente. O filtrado continha Al solúvel enquanto que no papel de filtro ficaram retidos substâncias insolúveis, tais como sílica e Al residual.

### 3.2.2. Dissolução de alumínio residual

Transferiu-se o papel de filtro para um cadinho de platina, carbonizou-se o papel inicialmente em temperatura branda e queimou-se em forno mufla à 950 ± 50°C por 60 minutos. Retirou-se da mufla e deixou-se esfriar. Adicionaram-se 2 gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, 10 mL de HF e aqueceu-se a mistura até eliminar todo HF. Adicionaram-se mais 5mL de HF e aqueceu-se até secura total. O cadinho foi calcinado à 900 ± 50°C por 10 minutos, deixou-se esfriar e fundiu-se o resíduo com 2,00g de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ou KHSO<sub>4</sub>. Em seguida, o resíduo foi solubilizado com 25mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Essa solução foi misturada àquela obtida no item 3.2.1 e transferida para balão volumétrico de 500mL. O volume foi ajustado com água.

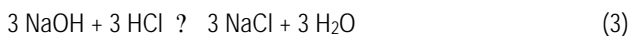
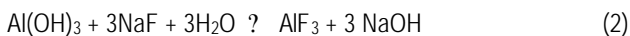
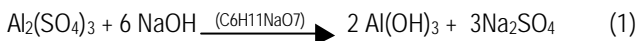
### 3.2.3. Titulação indireta do alumínio

Transferiu-se uma alíquota adequada (50 mL) para um bécher, e o volume foi completado a 100mL. Adicionaram-se 10mL de C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NaO<sub>7</sub> 1M para complexar os hidróxido formados durante a neutralização da solução que vai

ser determinado o alumínio (equação 1) e 5 gotas de fenolftaleína (indicador). Ao adicionar a fenolftaleína não foi observada mudança na coloração da solução o que indica que o meio estava ácido. Adicionou-se então, gota a gota, uma solução de NaOH 1M até cor rósea permanente. Em seguida, o meio foi neutralizado com uma solução de HCl 0,05M. Adicionaram-se 30mL de NaF 5M e as hidroxilas liberadas foram tituladas com HCl 0,05M, medindo-se o volume gasto.

### 3.2.4. REAÇÕES

As reações podem ser representadas pelas equações 1, 2 e 3[5].



### 3.2.5. CÁLCULOS

A determinação de Al em % foi calculada conforme a expressão:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{1,6993 \cdot M_1 \cdot V_1 \cdot V_2}{V_3 \cdot m}$$

onde:

$M_1$  = molaridade da solução de HCl

$V_1$  = volume da solução de HCl

$V_2$  = volume do balão volumétrico

$V_3$  = volume da alíquota da solução-amostra

$m$  = massa da amostra

### 3.2.6. LIMITE DE DETECÇÃO

O limite de detecção (LOD) do método foi determinado utilizando-se a equação:  $LOD = x + k s$ , onde  $x$  é a média do branco,  $k = 3$  e  $s$  é o desvio padrão das medidas do branco [7]. Foram realizadas 10 medidas do branco, e o LOD encontrado para a determinação de  $Al_2O_3$  foi igual a 0,18%.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos. Para o padrão certificado de argila IPT-42 foi encontrado o teor médio de  $Al_2O_3$  (32,2%) e desvio padrão (SD = 0,1%) igual ao valor certificado para o mesmo número de determinações (n=7). O método quando aplicado a duas amostras de argila apresentou também boa precisão (SD < 0,08 %).

**TABELA-1. Determinação de Alumínio em amostras de argila**

Amostra	Concentração de $Al_2O_3$ (%)		
	média $\pm$ SD		nº determinações
	Esperada	Encontrada	
IPT - 42	32,2 $\pm$ 0,1	32,2 $\pm$ 0,1	7
A		36,2 $\pm$ 0,08	5
B		36,6 $\pm$ 0,03	5

## 5. CONCLUSÕES

A determinação de alumínio pelo método proposto apresentou boa precisão (SD < 0,1%), exatidão e sensibilidade (LOD para  $Al_2O_3 = 0,18\%$ ). Além disso, o método é simples, rápido e com baixo custo.

A determinação de alumínio pelo método proposto, pode ser aplicado para qualquer material sem prejudicar, na precisão e exatidão, se a metodologia aplicada para a digestão da amostra for condizente com o tipo de mineral que compõe a rocha.

#### 4. BIBLIOGRAFIA

- 1-[http://www.merckquimica.com.br/quimica/tpie/al\\_fr.htm](http://www.merckquimica.com.br/quimica/tpie/al_fr.htm). "Descoberta, Ocorrência, Propriedades química e físicas".
- 2-Leprevost, A. (1975) Química Analítica dos Minerais, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., pp. 331.
- 3-Johnson, W.M. and Maxwell J.A. (1981) Rock and Mineral Analysis., vol.27, Second Edition. A Wiley-Interscience Publication pp. 269, 284, 355 - 357.
- 4-Ewing, G. W. (1998) Métodos Instrumentais de Análise Química., vol I ,6ª Ed., Editora Edgard Blücher Ltda.
- 5-Furman, N. H (1962) Standard Methods of Chemical Analysis., Sixth Edition.Vol. I, Robert E. Krieger Publishing Co., pp 40 - 82.
- 6-Snell, F.D. and Snell, C.T. (1959) Toronto: Colorimetric Methods of Analysis., vol IIA. D. Van Nostrand Co., Inc. pp 156 - 187.
- 7-Eckschlager, K. (1969) Errors, Measurement and Results in Chemical Analysis, Van Nostrand Reinhold Co., London, pp 129.