

PAINEL 13: Átomos, Moléculas e Minerais: Uma Abordagem Didática para Alunos de 2º Grau <i>P. M. Viana</i>	103
PAINEL 14: Visualização Molecular em Microcomputadores <i>F. P. Duarte</i>	113
PAINEL 15: Desenvolvimento de Interface Gráfica para Visualização de Moléculas Tridimensionais <i>P. A. Dias</i>	121
PAINEL 16: Banco de Estruturas Moleculares <i>V. P. Turner</i>	129
PAINEL 17: Módulo de Geração de Gráficos para o Banco de Dados Metais Pesados <i>W. G. Oliveira</i>	137
PAINEL 18: Modelagem Molecular Aplicada à Química de Extratantes <i>L. C. K. Cerqueira</i>	145
PAINEL 19: Construção, Cálculo e Catalogação de Famílias de Moléculas Covalentes <i>P. M. Viana</i>	153
PAINEL 20: Revisão Crítica da Metodologia Analítica de Laboratório <i>A. S. Pires</i>	163
PAINEL 21: Determinação de Óxidos Totais de Lantanídeos em Minérios <i>C. E. M. Souza</i>	169
PAINEL 22: Produção de Materiais e Meio Ambiente: Um Estudo da Reciclagem <i>J. M. de Medina</i>	175
PAINEL 23: Minerais Industriais e Estratégicos para o Brasil: o Caso dos Fertilizantes Fosfatados (estudo comparativo entre o superfosfato simples e o termostofato magnésiano) <i>P. K. Farah</i>	187
PAINEL 24: Sinergismo em Soluções Aquosas de Mistura de Surfactantes e seu Efeito na Flotabilidade de Minerais <i>A. P. de Carvalho</i>	195

PAINEL

1

Análise Quantitativa de Ga, Al e Na em Amostras Resultantes do Processo de Extração de Ga, a partir de Solução de NaAlO₂

DESTAQUE

Andreia Aloise

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Rosângela Bezerra da Silva

Orientadora, Química Industrial, M. Sc.

1. INTRODUÇÃO

O licor Bayer, resultante do processo de beneficiamento da bauxita para a produção de alumina, é uma mistura de aluminato de sódio, galato de sódio e hidróxido de sódio. Vários estudos (1-5), em desenvolvimento, visam a recuperação e purificação do gálio, metal de alto valor agregado, através de processos hidrometalúrgicos.

Os métodos a serem implementados na dosagem de sódio, alumínio e gálio, visando um acompanhamento do balanço de massa de cada etapa do processo de extração por solvente a partir

do licor Bayer, devem adequar-se às diferentes amostras resultantes das distintas etapas do processo.

As duas primeiras etapas envolvem amostras alcalinas com altos teores de sódio e alumínio (licor de alimentação e refinado). A dosagem desses metais é realizada de forma seqüencial, em uma mesma amostra, através dos métodos volumétrico e potenciométrico (6-8), respectivamente. O gálio existente em tais amostras, com baixo teor (ppm), será analisado, após acidificação e extração com diferentes sistemas de solventes orgânicos (9-11), por técnicas de absorção atômica e ultravioleta-visível.

O segundo tipo de amostras, referente à terceira etapa do processo (licor da primeira reextração), encontra-se em meio ácido, estando elas ainda concentradas nos elementos sódio e alumínio. Nessas condições, o alumínio (12,13) e o sódio (13, 14) serão dosados através de metodologias volumétrica e potenciométrica distintas, bem como por absorção/emissão atômica (15).

A etapa final do processo envolve amostras com baixos teores dos três elementos, que podem ser analisadas por absorção/emissão atômica.

Este projeto visa ao desenvolvimento e à implantação de métodos de análise quantitativa para a dosagem de sódio, alumínio e gálio em padrões sintéticos e amostras reais, oriundas das etapas do processo de purificação do gálio por extração líquido-líquido, através das técnicas de volumetria, potenciometria, emissão/absorção e ultravioleta-visível. Os métodos estudados serão validados segundo um tratamento estatístico para avaliar a precisão e exatidão dos mesmos.

O presente trabalho tem como objetivo apresentar os resultados preliminares obtidos na determinação do teor de sódio e alumínio em amostras padrão e real (licor Bayer), de alto teor e meio alcalino, através do planejamento de experimento realizado para cinco replicatas em seis ocasiões diferentes, utilizando metodologia volumétrica, potenciométrica e emissão/absorção atômica.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e Métodos

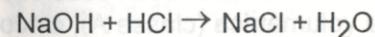
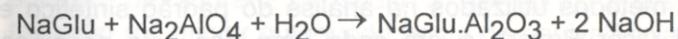
2.1.1 Volumetria e Potenciometria

Os métodos volumétrico e potenciométrico, bastante fundamentados (6,7), são utilizados nesse trabalho para a dosagem de sódio e alumínio em uma mesma amostra (8). Essa dosagem, denominada seqüencial, ocorre através de duas titulações ácido-base consecutivas em presença de fenolftaleína. Na primeira titulação, a presença do tampão de gluconato de sódio, complexa seletivamente a óxido de alumínio, favorecendo a dosagem direta do teor de sódio total. Em seguida, a adição do fluoreto de sódio destrói o complexo gluconato-alumina, permitindo dosar, de forma indireta, o teor de alumínio na amostra.

As equações químicas e as expressões dos cálculos dos teores de sódio e alumínio, utilizando essa metodologia, são mostradas a seguir.

Dosagem Seqüencial de Sódio e Alumínio

a) Primeira titulação



Na qual a dosagem de sódio total é dada por:

$$\text{Na}(\text{mL}) = 22,9898 \frac{V_1 \times f_{\text{HCl}}}{V_a} \quad [1]$$

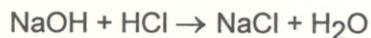
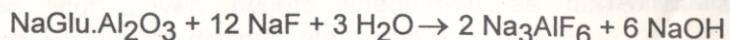
onde:

V_1 - volume de HCl gasto na primeira titulação (mL)

f_{HCl} - fator de correção da concentração do HCl

V_a - volume da amostra (mL)

b) Segunda titulação



A dosagem indireta do alumínio é calculada por:

$$\text{Al}(\text{g/L}) = 8,9938 \frac{V_2 \times f_{\text{HCl}}}{V_a} \quad [2]$$

onde:

V_2 - volume de HCl gasto na segunda titulação (mL)

f_{HCl} - fator de correção da concentração do HCl

V_a - volume da amostra (mL)

2.1.2 Espectrometria de Absorção Atômica

Nas análises por espectrometria de absorção atômica, utilizando-se curvas padrão, os teores de alumínio e sódio foram determinados por absorção/emissão atômica, respectivamente (16).

2.2 Procedimento

Para os três métodos utilizados na análise do padrão sintético e amostra real (licor Bayer), e em cada uma das seis ocasiões estudadas, foram retiradas, por pipeta volumétrica (classe A), cinco alíquotas de 5,0 mL da solução padrão sintética previamente homogeneizada.

2.2.1 Preparação do Padrão Sintético Contendo Gálio (III), Alumínio (III) e Sódio (I) em Meio Alcalino (pH = 13)

Em pesa-filtro foram pesados por diferença 211,41 g de hidróxido de sódio (98,94%) sob fluxo contínuo de nitrogênio. Em seguida, essa massa foi transferida para *bécher* de 500 mL, sendo dissolvida em 300 mL de água deionizada, utilizando-se banho de

gelo. Foram adicionados à solução 27,275 g de alumínio metálico (99,95%) previamente decapado e desengordurado e 0,20228 g de gálio metálico (99,99%). A mistura foi deixada sob agitação magnética e leve aquecimento até completa dissolução dos metais, sendo em seguida transferida para balão volumétrico (classe A) de 1000 mL, completando-se o volume com água deionizada.

Concentração Calculada do Padrão: Ga = 0,20228g/L; Al = 27,275g/L e Na = 120,27g/L

As demais soluções utilizadas foram preparadas e padronizadas segundo metodologia clássica (17).

2.2.2 Análise por Volumetria e Potenciometria

Em *erlenmeyer* de 250 mL, provido de agitação magnética, foram adicionados, por pipeta volumétrica, 5,0 mL da solução padrão sintética, 40,0 mL da solução de gluconato de sódio a 20% (p/V) e 2 gotas de fenolftaleína. Para a titulação potenciométrica, calibraram-se os eletrodos indicadores de pH e o de referência com as soluções tampões de citrato/ácido clorídrico e fosfato com pH 4,0 e 7,0 respectivamente.

Após atingir o ponto de equivalência, anotou-se o volume gasto V_1 (Equação 1, item 2.1.1). Em seguida, adicionaram-se 50 mL da solução de fluoreto de sódio a 6% (p/V), prosseguindo-se a titulação até atingir o segundo ponto de equivalência V_2 (Equação 2, item 2.1.1).

2.2.3. Análise por Espectrometria de Absorção Atômica

A amostra padrão foi inicialmente diluída na proporção 1:10, com solução de ácido clorídrico a 20% contendo 0,2% de cloreto de potássio, utilizando-se pipetador automático. A partir dessa solução [1] foi feita a leitura direta do gálio, utilizando curva padrão de 5 a 40 ppm.

A partir da solução (1) foi feita uma diluição na proporção 2:10, com solução de ácido clorídrico a 5% contendo 0,2% de cloreto de potássio, solução (2), procedendo-se à leitura do alumínio com curva padrão de 50 a 400 ppm.

O sódio foi dosado por emissão atômica através da diluição da solução (2), na proporção 1:10, com solução de ácido clorídrico a 5% contendo 0,2% de cloreto de potássio, utilizando-se curva padrão de 100 a 600 ppm.

3. RESULTADOS OBTIDOS

A partir dos resultados previamente obtidos, utilizando a metodologia clássica (8), para a dosagem seqüencial de sódio e alumínio em amostras padrão, foram feitas algumas modificações experimentais relacionadas à concentração das soluções usadas, tais como:

- a) a concentração da solução de NaF 15% (p/V), que se encontrava muito acima do seu limite de solubilidade (4,3g/100mL a 25°C), foi reduzida a 6% (p/V), eliminando problemas de turvação e visualização do ponto de equivalência e
- b) reduziu-se também a concentração da solução de gluconato de sódio de 25 para 20% (p/V), minimizando o problema de turvação e aumentando a estabilidade da solução, a qual se manteve por um período de sete dias à temperatura ambiente.

3.1 Avaliação do Processo de Determinação do Teor de Sódio e Alumínio pelos Métodos Volumétrico, Potenciométrico e por Absorção Atômica (18).

O processo de medição foi conduzido em seis situações diferentes, com cinco repetições para cada uma delas. Os resultados obtidos para os metais sódio e alumínio, a partir da solução padrão sintética e amostra real (licor Bayer), foram dosados pelas técnicas

volumétrica, potenciométrica e emissão/absorção atômica, e são mostrados na Tabela 1.

Para cada elemento, e em cada método, foram calculados: média, desvio padrão, intervalo de confiança, repetibilidade e reprodutibilidade de acordo com a análise de variância.

A análise de variância dos resultados mostrou que os valores médios na dosagem de sódio e alumínio, por volumetria e potenciometria, estão de acordo com o valor teórico esperado para o padrão. Porém, o mesmo não foi observado nas análises por emissão/absorção atômica. Os intervalos de confiança em termos de repetibilidade (r), para o mesmo dia, e reprodutibilidade (R), em dias diferentes, são mostradas na Tabela 1, para a amostra padrão sintética e amostra real (licor Bayer).

Tabela 1 - Dosagens de sódio e alumínio nas amostras: padrão sintética e licor Bayer.

Dosagem do Sódio em Amostra Padrão Sintética			
I C M.	Vol.	Pot.	E. A
$\bar{x} \pm r/2$	119,4 ± 0,4	120,7 ± 0,5	84,3 ± 2,8
$\bar{x} \pm R/2$	119,4 ± 2,7	120,7 ± 0,5	120,7 ± 0,5
Dosagem de Alumínio em Amostra Padrão Sintética			
I C M.	Vol.	Pot.	A. A
$\bar{x} \pm r/2$	84,3 ± 2,8	26,9 ± 0,1	26,9 ± 0,7
$\bar{x} \pm R/2$	84,3 ± 2,8	26,9 ± 0,7	21,5 ± 1,9
Dosagem de Sódio em Licor Bayer			
I. C. M.	Vol.	Pot.	E. A.
$\bar{x} \pm r/2$	103,2 ± 0,4	102,6 ± 0,4	110,8 ± 2,6
$\bar{x} \pm R/2$	103,2 ± 1,4	102,6 ± 1,4	110,8 ± 16,7
Dosagem de Alumínio em Licor Bayer			
I. C. M.	Vol.	Pot.	A. A.
$\bar{x} \pm r/2$	16,1 ± 0,1	16,1 ± 0,2	14,9 ± 0,4
$\bar{x} \pm R/2$	16,1 ± 1,0	16,1 ± 1,0	14,9 ± 1,5

\bar{x} - média dos trinta resultados obtidos na dosagem do sódio e do alumínio;
 r - repetibilidade (no mesmo dia); R - reprodutibilidade (em dias diferentes).
 Vol. - volumetria; Pot. - potenciometria; E. A. - emissão atômica; A. A. - absorção atômica. ICM - Intervalo de Confiança entre Média.

4. CONCLUSÕES

A otimização das condições experimentais do método clássico, proporcionaram resultados mais precisos nas dosagens dos metais sódio e alumínio, os quais se refletiram na análise de variância realizada para cada elemento nos três métodos estudados.

A análise dos resultados mostrou que os métodos volumétrico e potenciométrico são adequados para uma tolerância em torno de 10% para os elementos analisados.

AGRADECIMENTOS

A Gabriel O. Gonçalves, pelas análises por espectrometria de absorção atômica, e ao RHAEC/CNPq pelo suporte financeiro dado a esta pesquisa.

BIBLIOGRAFIA

1. STRATIS, J.A. *Analytical Letters*, 22 (4): 1021-31 (1989).
2. DIPAK, K. et al. *Indian Journal Chem.*, 15A: 666-67 (1977).
3. MIHAYLOV, I. & DISTIN, P.A. *Hydrometallurgy*, 28: 13 - 27 (1992).
4. SATO, T. et al. *Chemistry Letters*: 591-92 (1982).
5. COTE, G. et al. *Analisis*, 18: 509-15 (1990).
6. AYRES, G.H. *Analisis Quimico Cuantitativo*; Vol. 2 (1970).
7. OHLWEILER, O.A. *Química Analítica Quantitativa*; Vol. 3 (1974).
8. DOCEGEO, Empresas do Grupo CVRD. *Método Analítico para Alumínio Aproveitável Utilizando Ataque em Amostras de Bauxita*.
9. SOLJIC, Z. & MARJANOVIC, V. *Extraction du Gallium des Bauxites Rouges Provenant du Traitement des Bauxites*. *Chemie Analytique*, 52 (3) : 285-287 (1970).

10. STRATIS, J.A. et al. *Determination of Gallium by Liquid-Liquid Extraction-flame Atomic Absorption Spectrometry in Bayer Process Aluminate Solutions*. *Analytical Letters*, 22 (4): 1021-31 (1989).
11. QUEIROZ, R.U. & TURBINO, M. *Um Método Simples para a Determinação Quantitativa de Gálio com Rodamina B*. *An. Acad. Brasil Ciências*, 56 (3): 247-52 (1984).
12. *Methods for Determination of Aluminium Oxide in Iron Ores*. Japanese Industrial Standard . Jis M 8220, (1971).
13. *Comunicação Pessoal com a Química Nelma Nogueira Domingues*. *Anotações de Laboratório sobre Análise de Alumínio e Sódio*.
14. *Métodos Complexiométricos de Valorização com Titriplex*. E. Merck, Darmstadt.
15. *Method for Determination of Sodium Oxide and Potassium Oxide in Iron Ores*. Japanese Industrial Standard . Jis M 8209 (1971).
16. *Catálogo Varian Tectron*. *Analytical Methods for Flame Spectroscopy*.
17. MORITA, T. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, 2ª edição, Ed. Edgard Blucher (1972).
18. CUNHA, F. *Apostila de Estatística Aplicada em Laboratório*, CENPES/PETROBRÁS (1992).