

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 do Programa de Capacitação Institucional, Técnica em Química

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Doutor em Química

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Colaborador, Mestre 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, visando a quantificação dos elementos de interesse por ICP OES ou ICP-MS, esse método não é regularmente usado para a análise de amostras geológicas devido ao alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) na solução final. Altos valores de STD 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, in order to quantify the elements of interest by ICP OES or ICP-MS, this method is not regularly used for the analysis of geological samples due to the high content of total dissolved solids (STD) in the final solution. High STD values cause loss of sensitivity and greater damage 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 (STD), porém é igualmente suscetível aos seus efeitos. A técnica de ICP OES apresenta uma tolerância máxima de 5% m/v de STD (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 STD.

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 é um método alternativo para a sua dissolução. Em geral, a fusão é utilizada para decompor amostras geológicas que contêm minerais refratários difíceis de digerir com ácidos, e este método garante o ataque quantitativo completo e a subsequente dissolução de todos os elementos da solução. Tipicamente, NaOH, KOH, Na₂O₂, Na₂CO₃, LiBO₂ e Li₂B₄O₇ são usados para este tipo de fusão. Devido ao seu nível relativamente alto de ruído de fundo (branco) e à grande quantidade de sólidos dissolvidos totais na solução final, este método raramente é usado para análise de elementos traço em amostras geológicas, 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.

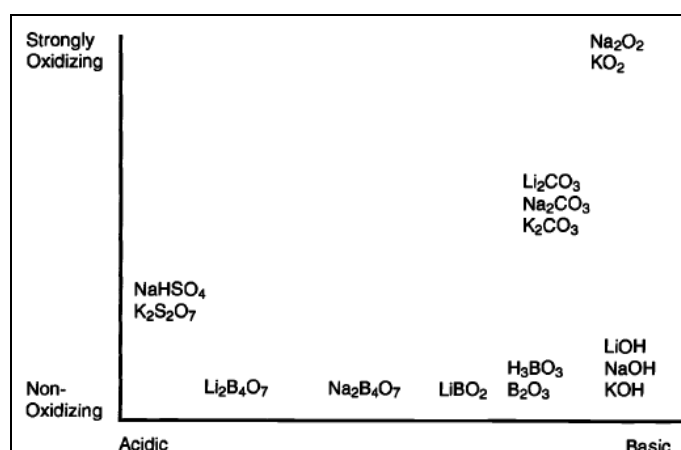
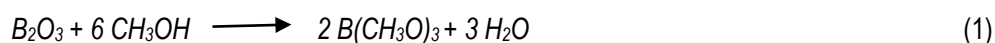


Figura 1. Fundentes e suas características (ASTM, 1996).

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 podem ser adicionados quando são necessários 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 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). 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 Al_2O_3 , mas é menos efetivo para amostras contendo altas concentrações de SiO_2 . Por outro lado, ácido bórico (H_3BO_3) é menos utilizado. Geralmente outros fundentes, como, por exemplo, carbonato de lítio (Li_2CO_3) (MUTSUGA *et al.*, 2014) são usados em conjunto com H_3BO_3 . Quando aquecido, o ácido bórico é convertido em B_2O_3 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 o excesso de B_2O_3 pode ser removido da matriz através da sua conversão em éster metil volátil (Equação 1), através da reação com metanol (NETE *et al.*, 2010), reduzindo a quantidade de STD na solução do digerido e permitindo a sua introdução no ICP OES ou ICP-MS.



2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo substituir o tetraborato de lítio utilizado na etapa de fusão de amostras geológicas por ácido bórico. Foram utilizados dois materiais de referência para a avaliação do método proposto: rocha de basalto NIST SRM 688 e minério de manganês NIST SRM 25d.

3. Materiais e Métodos

3.1. Procedimento

O procedimento consistiu em aquecer previamente uma mistura de H_3BO_3 (1,0 g) com 0,1g de amostra, contido em um cadinho de platina, em uma mufla a 900 ou 1000°C, durante 1 h. Após essa etapa, boro foi eliminado sequencialmente por adições de metanol (duas alíquotas de 10 mL) e aquecimento em placa elétrica até a obtenção de massa constante do fundido. O fundido foi arrefecido até a temperatura ambiente, e solubilizado com uma solução nítrica (HNO_3 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 Fe, K, Mn e Mg. Esse experimento foi repetido cinco vezes ($n = 5$) para os dois MRCs.

3. Resultados e Discussões

A Tabela 1 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 ICP OES no NIST SRM 688 e no NIST SEM 25d, após fusão com H_3BO_3 em duas temperaturas distintas, 900 e 1000°C, foram satisfatórias. Ferro e Mn foram uma exceção (recuperação de 42,9% e 71,7% no NIST SRM 25d, respectivamente), quando foi utilizada a fusão com H_3BO_3 a 900°C. Esse fato provavelmente ocorreu devido à dissolução incompleta da amostra a 900°C. A fusão realizada a uma temperatura de 1000°C foi satisfatória para as duas matrizes geológicas, proporcionando recuperação satisfatória para todos os elementos de interesse.

Tabela 1. Valores de frações de massa média (%) e recuperações % de elementos majoritários obtidos por ICP OES após fusão do MRC com H_3BO_3 como fundentes (n = 5) em duas temperaturas (900 e 1000°C).

Analito	NIST SRM 688			NIST SRM 25d		
	Média %	SD	Recuperação %	Média %	SD	Recuperação %
Ferro (900°C)	8,87	0,30	85,7	1,68	0,43	42,9
Ferro (1000°C)	10,79	0,05	104,2	3,81	0,10	97,4
Potássio (900°C)	0,20	0,03	107,4	0,79	0,08	85
Potássio (1000°C)	0,19	0,01	104,2	0,94	0,01	101
Magnésio (900°C)	7,61	0,31	90,6	0,10	0,04	NC
Magnésio (1000°C)	7,48	0,03	89,0	0,07	0,00	NC
Manganês (900°C)	0,20	0,09	120	37,11	6,49	71,7
Manganês (1000°C)	0,15	0,00	92,6	62,40	1,76	120

NC: Concentração não certificada; SD: desvio padrão.

4. Conclusões

A fusão com H_3BO_3 a 1000°C na proporção amostra:fundente igual a 1:10 seguida de eliminação do excesso de boro com metanol, permite a recuperação dos elementos de interesse utilizando técnicas espectroscópicas, principalmente ICP. Na sequência, esse método será aplicado a um maior número de amostras e materiais de referência. Também, serão avaliados outros parâmetros relacionados à fusão com ácido bórico.

6. Agradecimentos

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. 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. 130–134, 2010.

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.