

DIGESTÃO DE AMOSTRAS MINERAIS PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA POR TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS

DIGESTION OF MINERAL SAMPLES FOR CHEMICAL CHARACTERIZATION BY SPECTROMETRIC TECHNIQUES

Mariana Mello Santos Cerveira Pereira
Bolsista PCI, Eng. Química.

Manuel Castro Carneiro
Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

Este trabalho apresenta resultados de caracterização de Elementos do Grupo da Platina (EGPs) nos materiais de referência certificados African Mineral Standards (AMIS) (0502, 0759 e 0771) pela técnica de espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Em geral, para que uma amostra seja analisada pela técnica de ICP-MS é necessário ou é exigido que a mesma fosse convertida em uma solução representativa. Este trabalho buscou avaliar as melhores possibilidades de pré-tratamento de amostras de minérios contendo os Elementos do Grupo da Platina, avaliando a eficiência dos procedimentos com materiais de referência certificados (MRC).

Palavras chaves: material de referência certificado, ICP-MS, grupo da platina.

Abstract

This work presents characterization results of Platinum Group Elements (PGEs) in African Mineral Standards (AMIS) certified reference materials (0502, 0759 and 0771) using the inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) technique. In general, for a sample to be proven by the ICP-MS technique, it is necessary or required that it be converted into a representative solution. This work sought to evaluate the best possibilities for pre-treatment of ore samples containing Platinum Group Elements, evaluating the efficiency of procedures with certified reference materials (MRC).

Keywords: certified reference material, ICP-MS, platinum group.

1. Introdução

A análise química consiste em um conjunto de técnicas utilizadas para identificação e determinação das espécies químicas em diferentes materiais. No entanto, uma análise química abrange diversas etapas que o analista deverá considerar para a realização das análises. As principais etapas são: definição do problema, escolha do método, amostragem, preparo da amostra, eliminação das interferências, calibração e medida da concentração, cálculo dos resultados, avaliação crítica e ação.

Os Elementos do Grupo da Platina (EGPs) são representados pela platina (Pt), paládio (Pd), ósmio (Os), rutênio (Ru), ródio (Rh) e irídio (Ir). Geralmente, a determinação dos EGPs apresenta dificuldades devido a concentrações muito baixas na amostra (ng/g ou sub-ng/g), de forma que é essencial a utilização de técnicas analíticas de grande sensibilidade em sua determinação. Além disto, os EGPs também podem ocorrer distribuídos em algumas fases minerais não homogeneamente dispersas nas rochas de interesse. Estes aspectos necessariamente significam que alíquotas maiores de amostras devem ser usadas para realizar a análise, e que algum método de pré-concentração para separar os EGPs de sua matriz deve ser empregado.

Para grande parte das técnicas analíticas, a amostra é introduzida no equipamento na forma líquida. Dessa forma, é necessária etapa de extração ou decomposição de amostras sólidas. Dentre os métodos espectrométricos, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) pode ser vista como uma das principais técnicas no campo da análise elementar tendo como vantagens a possibilidade de análise multielementar e isotópica, alta sensibilidade e uma ampla faixa dinâmica linear.

Idealmente, para garantir a qualidade dos resultados, é importante a utilização de um material de referência certificado (MRC), com uma matriz preferencialmente similar à amostra. Neste trabalho, foi realizada a caracterização química das amostras de materiais de referência African Mineral Standards (AMIS) (0502, 0759 e 0771) por meio de três métodos diferentes. Os analitos foram quantificados por espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

2. Objetivos

Avaliar a eficiência de três métodos de abertura ácida para determinar os EGPs em materiais de referência AMIS (0502, 0759 e 0771), utilizando um ICP-MS modelo 7700x da Agilent.

3. Material e Métodos

- 3DA2 Modificado - com remoção do Fe

Neste procedimento, 1,0 g de amostra sem secagem foi medida em balança analítica e transferida para erlenmeyer de 125 mL e foram adicionados 50 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado, deixando o conjunto sob aquecimento em temperatura de aproximadamente 80 a 90°C por 15 minutos. Os erlenmeyers foram cobertos com dedo frio para evitar a perda de cloretos voláteis. Essa etapa tinha como finalidade a decarbonatação da amostra e solubilização do Fe para posterior eliminação. Em seguida, a solução foi filtrada

em papel de filtração média e o filtrado contendo o ferro solubilizado, foi descartado. O sólido retido no papel, foi lavado com duas porções de 30 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado e posteriormente lavado com água deionizada, com a finalidade de eliminação do cloreto. Após a lavagem com água o papel de filtro contendo a amostra lavada, foi colocado em um bécher e foram adicionados 20 mL de água régia (HCl: HNO₃) na proporção de volume 3:1, deixando o conjunto sob aquecimento em temperatura entre 100 a 120°C por 60 minutos, tampado com vidro de relógio. Após esse tempo, o conjunto foi retirado do aquecimento e resfriado. Posteriormente a solução foi filtrada em papel de filtração média. Na solução filtrada, foram adicionados 30 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado com o objetivo de eliminar, o máximo possível do ferro (Fe) ainda contido na solução, tornando assim a solução básica com pH >10. A solução e o precipitado gerados foram filtrados novamente com papel de filtração média para um bécher de 250 mL e o resíduo foi lavado três vezes com água deionizada, recolhendo-se as águas de lavagem no mesmo bécher. O filtrado foi levado ao aquecimento entre 100 a 120°C evaporando a solução abaixo de 100 mL. Após a retirada, da solução, do aquecimento, pH da solução final foi medido com papel pH e ajustado para pH ácido com a adição de 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado, deixando-a solução final em 5% v/v de ácido nítrico (HNO₃), tendo como finalidade tornar a solução estável para que não houvesse precipitação dos analitos de interesse (EPGs). Esta solução foi transferida para balão de 100 mL, avolumada com água deionizada e homogeneizada. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em duplicata (n=2) por ICP-MS.

- 2DA4

Neste procedimento, cerca de 1,0 g de amostra previamente seca a 105°C foi medida em balança analítica em bécher de teflon, seguido da adição de 10 mL de ácido clorídrico e 10 mL de ácido nítrico, deixado sobre uma chapa de aquecimento até a fervura, por alguns minutos. Em seguida, o bécher foi removido da chapa de aquecimento e deixado esfriar naturalmente. Nesta etapa, foram adicionados 20 mL de ácido fluorídrico e 5 mL de ácido perclórico e, novamente, o bécher foi deixado sobre a chapa de aquecimento até a completa secura (evaporação completa dos ácidos). Nessa etapa, o bécher foi retirado da chapa, foi adicionado 5 mL de ácido nítrico e água deionizada e, colocado para ferver sobre a chapa de aquecimento, por aproximadamente dez minutos, tampado com vidro de relógio. Finalmente, o bécher foi retirado da chapa, deixado esfriar e a solução, se necessário, foi filtrada para balão volumétrico de 100 mL. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em duplicata (n=2) por ICP-MS.

- 3DA2

Neste procedimento, 1,0 g de amostra sem secagem foi medida ao décimo de miligrama em erlenmeyer de 125 mL e foram adicionados 20 mL de água régia (HCl: HNO₃) na proporção de 3:1 em volume, deixando o conjunto sob aquecimento em temperatura de entre 80 a 90°C. Ao iniciar o refluxo permaneceu por 60 minutos, tampado com dedo frio. Após esse tempo, o conjunto foi retirado do aquecimento e resfriado naturalmente. Posteriormente a solução foi filtrada em papel de filtração média. Esta solução foi transferida para balão de 100 mL, avolumada com água deionizada e homogeneizada. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em duplicata (n=2) por ICP-MS.

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 e os respectivos valores de referência, presentes nos certificados de cada MRC. O resultado da razão é então multiplicado por cem a fim de expressar o resultado em percentual de recuperação. Já a precisão do método foi estimada pelo cálculo do desvio padrão entre as réplicas de análise e a média dos resultados das réplicas, multiplicado por 100. Recuperações entre 75 e 125% foram consideradas satisfatórias, devido à baixa fração mássica presente nos materiais analisados. Desvio padrão relativo inferiores a 10% foram consideradas satisfatórios.

4. Resultados e Discussão

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam as frações mássicas para os analitos Pt, Pd e Rh nos MRCs por ICP-MS. Tabela 1- Fração mássica dos analitos de interesse no MRC 0502 por ICP-MS. São apresentados os valores certificados, os valores encontrados, o desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%) e a recuperação média, n=2.

MRC - 0502 (n=2)						
Analito	Método	Valor encontrado (g/t)	Valor certificado (g/t)	Recuperação (%)	Desvio padrão (%)	RSD (%)
Rh	3DA2 - Com remoção Fe	0,06	-	-	0,01	16,8
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,12	-	-	0,00	1,0
	2DA4 - sem remoção de Fe	0,14	-	-	0,01	4,81
Pd	3DA2 - Com remoção Fe	0,76	1,01	75,3	0,01	1,9
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,92	1,01	91,2	0,02	2,7
	2DA4 - sem remoção de Fe	0,88	1,01	86,7	0,03	3,8
Pt	3DA2 - Com remoção Fe	0,17	0,837	20,9	0,10	54,6
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,23	0,837	27,2	0,02	10,6
	2DA4 - sem remoção de Fe	0,50	0,837	59,6	0,04	8,6

Tabela 2. Fração mássica dos analitos de interesse no MRC 0759 por ICP-MS . São apresentados os valores certificados, os valores encontrados, o desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%) e a recuperação média, n=2.

MRC - 0759 (n=2)						
Analito	Método	Valor encontrado (g/t)	Valor certificado (g/t)	Recuperação (%)	Desvio padrão (%)	RSD (%)
Rh	3DA2 - Com remoção Fe	0,08	0,13	61,4	0,01	10,8
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,12	0,13	92,4	0,06	5,8
	2DA4 - Sem remoção de Fe	0,12	0,13	89,8	0,01	4,4
Pd	3DA2 - Com remoção Fe	0,93	1,16	80,5	0,01	0,1
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,92	1,16	79,4	0,06	5,8
	2DA4 - Sem remoção de Fe	1,03	1,16	88,6	0,09	9,5
Pt	3DA2 - Com remoção Fe	0,88	1,560	56,7	0,32	36,0
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,84	1,560	54,1	0,02	10,6
	2DA4 - Sem remoção de Fe	1,00	1,560	64,2	0,04	5,8

Tabela 3. Fração mássica dos analitos de interesse no MRC 0771 por ICP-MS . São apresentados os valores certificados, os valores encontrados, o desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%) e a recuperação média, n=2.

MRC - 0771 (n=2)						
Analito	Método	Valor encontrado (g/t)	Valor certificado (g/t)	Recuperação (%)	Desvio padrão (%)	RSD (%)
Rh	3DA2 - Com remoção Fe	0,17	0,347	48,8	0,03	15,0
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,26	0,347	75,1	0,01	3,9
	2DA4 - Sem remoção de Fe	0,31	0,347	90,7	0,00	0,4
Pd	3DA2 - Com remoção Fe	0,85	1,22	69,7	0,00	0,2
	3DA2 - Sem remoção de Fe	1,04	1,22	85,5	0,01	1,3
	2DA4 - Sem remoção de Fe	1,17	1,22	96,1	0,08	6,0
Pt	3DA2 - Com remoção Fe	0,31	1,93	16,1	0,43	137,3
	3DA2 - Sem remoção de Fe	1,33	1,93	68,7	0,05	6,1
	2DA4 - Sem remoção de Fe	1,33	1,93	68,7	0,03	2,6

Os resultados obtidos foram avaliados em três MRCs apenas em duplicata (n=2), devido à complexidade do método, gastos e demanda dos reagentes. Além disso, foram testadas três metodologias para quantificação dos platinoides indicados nas tabelas.

Em relação aos métodos de abertura realizados, o método 3DA2 com remoção do ferro apresentou resultados insatisfatórios para os três MRCs analisados e quase todos os elementos determinados. Exceção ocorreu para o Pd no MRC 0759, que apresentou boa recuperação (80,5%). Já os métodos 3DA2 sem a remoção do ferro e o 2DA4 foram considerados satisfatórios para Rh e Pd, apresentando boa repetibilidade entre as réplicas (0,4 a 9,5%), assim como boa recuperação dos MRCs (75,1% e 96,1%). Além disso, a Pt apresentou recuperações insatisfatórias para os 3 métodos, sendo necessário a realização de otimização dos novos métodos de digestão .

5. Conclusão

Baseando-se nos resultados obtidos, com mais estudos os resultados deverão se aproximar mais dos valores certificados dos MRCs. Os limites de detecção, também poderão ser diminuídos com o emprego de amostras maiores e aperfeiçoamentos na metodologia. A quantificação dos elementos majoritários nos materiais de referência será avaliada no próximo relatório com o objetivo de verificar sua influência e interferência na quantificação dos EGPs.

6. Agradecimentos

Ao meu orientador Dr. Manuel Castro Carneiro, ao Andrey Linhares, Kátia B. Alexandre e Livia Gonçalves Leida Soares por suas contribuições e ajuda na elaboração do trabalho, ao Dr. Arnaldo Alcover Neto pela confiança, ao CETEM pela oportunidade em minha profissão e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

IAEA – Agencia Nacional de Energia Atômica - VI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA – Disponível em:< https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/005/32005634.pdf>. Acesso 24/10/2023.

KRUG, F.J.; Métodos de preparo de amostras para análise elementar/editado por Francisco José Krug; Fábio Rodrigo Piovezani Rocha. São Paulo: EditSBQ - Sociedade Brasileira de Química,2016.