

Aplicação de metanol para eliminação de boro de amostras geológicas fundidas com teraborato de lítio para quantificação elementar por técnicas espectrométricas

Application of methanol for boron elimination from geological samples fusion with lithium tetraborate for elemental quantification by spectrometric techniques

Brenda da Silva Pissurno
Bolsista PCI, Técnica em Química.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

A fusão com tetraborato de lítio é amplamente utilizada na preparação de amostras geológicas para análises espectrométricas, porém tal metodologia introduz grande quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD) na solução final, fator indesejável para as técnicas utilizadas na quantificação dos analitos. No caso da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a presença de boro ocasiona efeito memória devido à adsorção no interior do equipamento. Neste trabalho, buscou-se definir a melhor condição experimental para a eliminação de boro de amostras fundidas a partir do uso de metanol e ácido sulfúrico. Realizou-se um planejamento fatorial e o modelo estatístico obtido apresentou bom ajuste e indicou condições experimentais capazes de promover elevada eficiência de remoção de boro. A melhor condição de trabalho foi aplicada em materiais de referência certificados de minérios de terras raras e resultou em percentuais expressivos de eliminação, variando de 83,2 a 98,5 %, confirmando a efetividade do método proposto.

Palavras-chave: fusão; amostras geológicas; boro; metanol; ácido sulfúrico.

Abstract

Lithium tetraborate fusion is widely used in the preparation of geological samples for spectrometric analyses; however, this methodology introduces a large amount of total dissolved solids (TDS) into the final solution, an undesirable factor for the techniques used in the quantification of analytes. In the case of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the presence of boron causes a memory effect due to adsorption inside the equipment. This work aimed to define the best experimental condition for the elimination of boron from fused samples using methanol and sulfuric acid. A factorial design was performed, and the resulting statistical model showed a good fit and indicated experimental conditions capable of promoting high boron removal efficiency. The best working condition was applied to certified reference materials of rare earth ores and resulted in significant elimination percentages, ranging from 83.2 to 98.5%, confirming the effectiveness of the proposed method.

Keywords: fusion; geological samples; boron; methanol; sulfuric acid.

1. Introdução

A digestão de amostras geológicas com o uso de ácidos para análise elementar pode não ser eficaz em amostras cujas fases refratárias não são facilmente dissolvidas. Por isso, a fusão com fundentes apropriados, seguida da digestão ácida é um procedimento amplamente adotado. No entanto, essa abordagem apresenta limitações para quantificação por técnicas espectrométricas como 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) devido ao alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) introduzido na solução final. Além disso, a presença de boro é prejudicial ao ICP-MS por causar efeito memória no quadrupolo do equipamento. Nesse contexto, a utilização de tetraborato de lítio como fundente é de particular interesse, pois uma de suas grandes vantagens é a possibilidade de remoção do excesso de B_2O_3 por meio de reação com metanol com auxílio de ácido sulfúrico (KRUG, ROCHA, 2016; VOGEL, 2002), promovendo a eliminação do boro da solução por volatilização como trimetil borato ($B(CH_3O)_3$) (NETE et al., 2010).

2. Objetivos

Definir a melhor condição experimental para a eliminação de boro de amostras fundidas com tetraborato de lítio visando aplicação em preparação de amostras minerais para análises espectrométricas.

3. Material e Métodos

0,75 g de tetraborato de lítio (Claisse), equivalentes a 3.836 mg L^{-1} de boro, foram pesados em 36 cadinhos de platina e fundidos em mufla a 1000°C por 60 minutos. O material fundido, depois de arrefecido, foi suspenso em 20,0 mL de ácido nítrico 10% (v/v) (Merck) e então evaporado até a secura em chapa de aquecimento. Em seguida, foram realizados nove experimentos em um planejamento fatorial completo para otimização do volume de metanol (10, 30 ou 50 mL) e ácido sulfúrico (1, 3 ou 5 mL). Os experimentos foram realizados em triplicata. Em cada experimento, a mistura metanol/ácido sulfúrico foi evaporado completamente. A massa restante foi digerida em ácido nítrico 10% (v/v), transferida para balão volumétrico de 50,00 mL e a solução obtida foi utilizada para determinação de boro residual em ICP OES. O mesmo procedimento foi reproduzido nos materiais de referência certificados (MRCs) DC 86318, CGL 111 e CGL 124 que se tratam de minérios de terras raras.

4. Resultados e Discussão

Para realização do planejamento, as variáveis estudadas foram volume de metanol e o volume de ácido sulfúrico, enquanto o percentual de eliminação de boro foi a resposta avaliada. Os resultados obtidos foram utilizados para modelar os dados por regressão linear utilizando o software *Statistica* (versão 12.5), e a superfície de resposta, presente na Figura 1, foi construída de forma complementar pelo Excel. O modelo obtido apresentou coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9462 indicando que mais de 90% dos resultados experimentais podem ser explicados pelo modelo. Além disso, o R^2 superior a 0,7 aponta que o modelo é adequado para prever a resposta (DE OLIVEIRA, et al., 2023). A melhor condição escolhida corresponde as condições do ponto central (PC) do modelo, 30 mL de metanol e 3 mL de ácido sulfúrico, por ser uma região

com eliminação $\geq 99,9\%$ e apresentar uma variação mínima entre as triplicatas, com valor de RSD igual a 0,011%. Tal condição pode ser posteriormente validada em duplicita. A aplicação dessa condição nos materiais de referência certificados gerou os resultados expressos na Tabela 1. Verificou-se que todos os MRCs apresentaram percentuais elevados de eliminação de boro, tendo o DC 86318 o maior deles (98,5 %). Os valores de desvio padrão relativo obtidos foram baixos, indicando boa precisão dos resultados.

Tabela 1. Boro residual (mg L⁻¹) e percentual de boro eliminado para os MRCs.

Amostra	Boro residual (mg L ⁻¹)	% Boro eliminado	RSD (%)
DC 86318	58,4	98,5	0,091
CGL 111	642,8	83,2	1,66
CGL 124	82,7	97,8	0,55

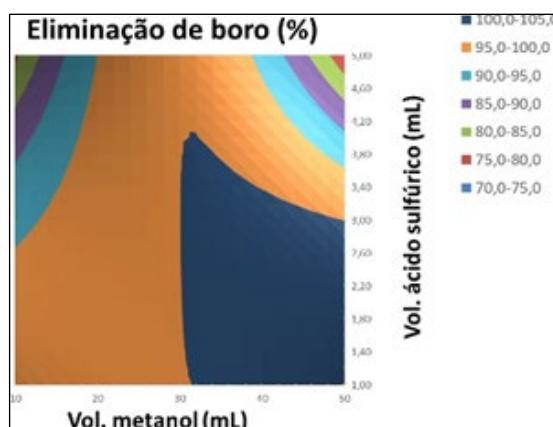


Figura 1. Gráfico de contorno 2D utilizado na determinação da condição de trabalho ideal.

5. Conclusão

Foi possível estabelecer uma condição experimental eficiente para a eliminação de boro em amostras fundidas com tetraborato de lítio, garantindo elevada remoção do elemento e boa reproduzibilidade dos resultados. A aplicação do método em materiais de referência certificados confirmou sua eficácia para os minérios de terras raras avaliados, chegando a 98,48% de boro removido. Em estudos futuros, será feita a avaliação do impacto desse processo sobre a quantificação dos demais elementos certificados.

6. Agradecimentos

Ao Dr. Arnaldo Alcover, a toda equipe da COAMI, especialmente Kátia Barbosa, Andrey Linhares, Viviane Maia, Larissa Alexandre e Vinícius Francisco. Ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

- DE OLIVEIRA, A.L.B. et al. **Optimization of alkaline roasting to enable acid leaching of titanium from anatase ores.** Journal of Sustainable Metallurgy, v. 9, n. 1, p. 183-193, 2023.
- 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. 130134, 2010.
- KRUG, F.J.; ROCHA, F.R.P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar.** São Paulo: EditSBQ-Sociedade Brasileira de Química, 2016. 500 p.
- VOGEL, A.I. **Análise Química Quantitativa.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.