

Avaliação da eficiência de resinas seletivas na remoção de boro em amostras fundidas – Estratégias para evitar efeito memória em análises por ICP-MS

Evaluation of the efficiency of selective resins in the removal of boron from fused samples – Strategies to prevent memory effect by ICP-MS analyses

Viviane Maia Teixeira

Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Arnaldo Alcover Neto

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

A caracterização multielementar de amostras minerais por técnicas espectrométricas como absorção atômica, ICP-OES e ICP-MS requerem pré-tratamento da amostra por digestão e obtenção de soluções adequadas para tal. A técnica de fusão da amostra com boratos seguida de digestão com HNO_3 é uma ótima alternativa à digestão direta da amostra (sem fusão) com utilização de ácidos perigosos como HF e HClO_4 . No entanto, a solução obtida a partir de fusão com boratos conterá alto teor de sólidos dissolvidos total (SDT) inadequada às análises espectrométricas, principalmente para determinação de baixos teores elementares. Especificamente no caso de análises por ICP-MS, além do alto SDT, o alto teor de Boro (B) nas soluções é prejudicada pelo efeito de memória do B contido nas soluções no espectrômetro, associado à forte tendência desse elemento adsorver nas superfícies do sistema de introdução de amostras, como nebulizadores, câmaras de spray e cones. A possibilidade de retirada do B da solução para determinação multielementar por ICP-MS pode viabilizar o uso da técnica. Nesse trabalho, será investigada a diminuição da concentração de boro em soluções digeridas obtidas de fusões de amostras minerais com boratos, usando resinas de trocas iônicas Amberlite IRA 743 e AmberChrom em diferentes condições experimentais para que seja possível a quantificação multielementar por ICP-MS.

Palavras-chave: boro; efeito memória; ICP-MS; resina; troca iônica.

Abstract

The multielement characterization of mineral samples using spectrometric techniques such as Atomic Absorption, ICP-OES, and ICP-MS requires sample pretreatment through digestion and preparation of suitable solutions for analysis. The sample fusion technique with borates followed by digestion with HNO_3 is an excellent alternative to direct acid digestion (without fusion), which involves the use of hazardous acids such as HF and HClO_4 . However, the solution obtained from borate fusion contains a high total dissolved solids (TDS) content, which is unsuitable for spectrometric analyses, especially for the determination of trace elemental concentrations. Specifically, in the case of ICP-MS analyses, in addition to the high TDS, the high boron (B) content in the solutions is problematic due to the memory effect of boron in the spectrometer, associated with its strong tendency to adsorb onto the surfaces of the sample introduction system components, such as nebulizers, spray

chambers, and cones. The possibility of removing boron from the solution prior to multielement determination by ICP-MS could make the use of this technique feasible. In this work, the reduction of boron concentration in digested solutions obtained from the fusion of mineral samples with borates will be investigated using ion exchange resins Amberlite IRA 743 and AmberChrom under different experimental conditions, in order to enable accurate multielement quantification by ICP-MS.

Keywords: boron; memory effect; ICP-MS; resin; ion exchange.

1. Introdução

A caracterização multielementar de amostras minerais por técnicas espectrométricas como absorção atômica, ICP-OES e ICP-MS requerem pré-tratamento da amostra por digestão e obtenção de soluções adequadas para tal. A técnica de fusão de amostras com boratos seguida de digestão por HNO₃ é uma ótima alternativa por não requerer a utilizações de ácidos perigosos como HF e HClO₄. No entanto a solução obtida conterá alto teor de sólidos dissolvidos que nem sempre é adequada às análises espectrométricas, principalmente para determinação de baixos teores elementares. Especificamente no caso de análises por ICP-MS, o alto teor de B nas soluções é dificultada ou inviabilizada pelo efeito de memória do Boro (B) contido nas soluções no espectrômetro. A possibilidade de retirada do B da solução para determinação multielementar por ICP-MS pode viabilizar o uso da técnica. Diversos métodos físico-químicos têm sido empregados na remoção de boro. Entre os principais processos estudados na remoção de boro estão: precipitação e coagulação, adsorção em óxidos (SIMONNOT, 2000), adsorção em carvão ativado ou celulose (CHOI, 1979), troca iônica com resinas básicas (PETERSON, 1975), extração por solventes após complexação (PILIPENKO, 1990), filtração por membranas associada à complexação (SMITH, 1995) e utilização de resinas seletivas para boro, nas quais dióis atuam como agentes complexantes (LYMAN AND PREUSS, 1957; KUNIN AND PREUSS, 1964; DESON AND ROSSET, 1968).

Resinas de troca iônica seletivas para boro, feitas de poliestireno macroporoso e funcionalizadas com grupos N-metil-D-glucamina, são altamente eficazes na remoção de boro em soluções aquosas (BAEK et al, 2007; YILMAZ et al, 2005; ARIAS et al, 2011; LU et al, 2004; DARWISH et al, 2015).

Baek et al, 2007; Yilmaz et al, 2005; Arias et al, 2011; Lu et al, 2004; Xiao et al, 2003, aplicaram resina Amberlite IRA743 com diferentes tamanhos de partícula de 0,4–0,6 mm e testaram diferentes condições para remoção de boro de águas residuais e do mar. Darwish et al, 2015 estudaram o processo de remoção de boro da água com frações de resina Amberlite IRA743 de diferentes tamanhos de partículas de 1–45, 150–180 e 500–700 µm em uma faixa de concentração de boro de 1,5–15,0 mg/L. Com olhar químico a composição da resina é favorável para se utilizar em soluções contendo boro, pois os dois grupos hidroxila adjacentes na N-metil-D-glucamina permitem formação de complexos estáveis com ácido bórico e boratos. Nesse processo, há liberação de um próton (H⁺). Se esse próton não for neutralizado, o pH da solução cai, o que pode causar a hidrólise do complexo e liberar o boro novamente para a água. A amina terciária do grupo N-metil-D-glucamina atua como uma “esponja de prótons”: neutraliza o H⁺ liberado, mantendo o pH estável e garantindo a eficiência da remoção

de boro (Darwish et al, 2015; JACOB et al, 2007). Xiao et al em 2003 testou a extração do boro de soluções aquosas usando a resina IRA 743. O estudo demonstrou que a resina Amberlite IRA 743 apresentou alta seletividade para boro, devido à sua capacidade de complexar espécies de borato formadas em soluções fracamente básicas.

A alta sensibilidade da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) torna esta técnica extremamente atrativa para determinações confiáveis e rápidas, inclusive em matrizes complexas. No entanto, soluções multielementar que contenham boro mesmo que em níveis ultratraços, pode ser preocupante para o funcionamento do equipamento devido a possibilidade de ocorrer efeito memória. Esse fenômeno está associado à forte tendência do boro de interagir e se adsorver nas superfícies do sistema, comprometendo desde a entrada da amostra até o detector. Então, antes de introduzir a amostra no espectrômetro de massa, é necessário eliminar o boro da solução e evitar interferências indesejadas.

Neste estudo, a aplicabilidade do método utilizando as resinas seletivas IRA 743 e a AmberChrom foi investigada para a remoção de boro de soluções diluídas viabilizando a possibilidade de utilizar ICP-MS para a caracterização multielementar. Vale ressaltar que as amostras foram introduzidas previamente em um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) para garantir a eficiência da remoção de boro e não comprometer o ICP-MS.

2. Objetivo

Remover o boro de amostras fundidas com metaborato de lítio para possível caracterização multielementar por ICP-MS.

Objetivos específicos

- Investigar a redução da concentração de boro em amostras submetidas a fusões ácidas utilizando resinas de troca iônica como Amberlite IRA 743 e AmberChrom, inicialmente por ICP-OES.
- Avaliar a eficiência das resinas na remoção de boro sob diferentes condições experimentais.
- Identificar as melhores condições experimentais com maior índice de remoção de boro para evitar o efeito memória e viabilizar a determinação multielementar por ICP-MS.
- Avaliar a concentração final de boro em solução, caso não tenha sido totalmente eliminado pelos métodos e condições sugeridos e analisar se é possível tal caracterização por ICP-MS.

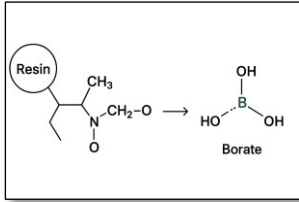
3. Material e Métodos

Todos os produtos químicos foram adquiridos da Merck. Água de alta pureza foi obtida utilizando um sistema de purificação de água Millipore Milli-Q (resistividade específica: 18,2 MΩcm). A água Milli-Q foi utilizada na preparação de todas as soluções. Ácido clorídrico concentrado (HCl) foi purificado no laboratório por destilação e

posteriormente diluído até uma concentração final de 2 mol L⁻¹. Também foi preparada uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) 2 mol L⁻¹. Ambas as soluções foram utilizadas para o condicionamento das resinas Amberlite IRA-743 e AmberChrom 1x4 troca iônica.

As resinas IRA-743 e AmberChrom 1x4 troca iônica foram adquiridas da empresa alemã Sigma-Aldrich e suas características estão apresentadas na Quadro 1.

Quadro 1. Características das resinas.

	Capacidade de troca iônica	Grupo funcional	Performance	Granulometria
Amberlite IRA-743	0,7 meq/mL	<p>N-metil-D-glucamina</p> 	pH ligeiramente básico (onde se forma borato)	500–700 (µm) (25-30 mesh)
Amber Chrom	Maior ou igual a 1,0 meq/mL	<p>N-metil-D-glucamina Funcionalizada com íons cloreto</p>	Resina aniônica (Cl ⁻) Capacidade de troca	37-74 (µm) (200-400 mesh)

3.1 Preparação da solução

A solução de boro foi preparada a partir da fusão realizada na FORJ, Figura 1 (A), equipamento da empresa Malvern Panalytical. Foi utilizado 1,5 g de metaborato de lítio com 80 mL de ácido nítrico 10% e nessa solução foi adicionado também o desmoldante, iodeto de amônio. Após fusão, a solução foi colocada em chapa de aquecimento para total dissolução do metaborato e avolumada para 100 mL em balão volumétrico. Uma alíquota de 50 microlitros foi coletada para realização dos testes experimentais e avolumada para 50 mL em ácido nítrico 10%.

3.2 Preparação das resinas

As resinas foram secas previamente em estufa na temperatura de 60°C e colocada em uma vidraria adaptada de laboratório formando um leito de 5 cm e condicionada com a adição de 10 mL de HCl (2 mol L⁻¹), 10 mL de água milli-Q, 10 mL de NH₄OH (2 mol L⁻¹) e 10 mL de água de alta pureza, sucessivamente. As soluções contendo boro foram carregadas nas resinas e condicionadas a uma vazão constante. (DARWISH et al., 2015).

A seguir, a Figura 2 (B) mostra a coluna preparada com a resina para percolar a solução contendo boro.



Figura 1. FORJ, instrumento utilizado para realizar a fusão (A);
Coluna de resina IRA743 com lã de vidro ao fundo da coluna (B).

3.3 Determinação de boro

A determinação da concentração de boro foi feita utilizando um espectrômetro ótico com plasma indutivamente acoplado, ICP-OES da marca francesa Horiba em condições pré-determinadas. A linha espectral de boro selecionada foi a de 208,957 nm. A solução de boro foi diluída previamente para uma concentração final de 3,2 ppm. Foi utilizado um padrão de boro na concentração de 5 e 10 ppm.

4. Resultados e discussão

A seguir, na Tabela 2, são apresentados os resultados obtidos após análise por ICP-OES a partir dos procedimentos experimentais descritos anteriormente. A análise busca relacionar os dados observados com os parâmetros teóricos esperados e identificar possíveis divergências ou tendências relevantes.

Tabela 2. Resultados obtidos após análise por ICP-OES a partir dos procedimentos experimentais realizados com as resinas.

Amostra/Resinas	Condicionamento Resina 2x	Conc. padrão ppm	Linha (nm)	Concentração em solução (mg/L)	% B Eliminado	RSD (%)
Padrão de Boro		10		10,014	-----	0,78
1. IRA 743				0,0536	98,32	9,66
2. IRA 743 pH 9.7				0,1245	96,11	2,73
3. IRA 743 pH 11,5	10 mL água Milli-Q 10 mL HCl 2 M			0,0345	98,92	8,75
4. IRA 743 sob agitação por 30 min	10 mL água Milli-Q 10 mL NH ₄ OH			2,143	33,03	2,47
5. IRA 743 < 106 µm	2 M 10 mL água Milli-Q		208,957	0,9633	69,89	1,03
6. IRA 743 sob agitação por 30 min, T = 35°C				3,022	5,563	2,12
7. AmberChrom				0,1738	94,57	3,65
8. AmberChrom < 106 µm				2,355	26,41	2,86
9. AmberChrom sob agitação por 60 min				2,479	22,53	1,71
10. AmberChrom pH 12,6				2,197	31,35	0,64
11. AmberChrom sob agitação por 60 min T = 35°C				3,009	5,969	2,03
Padrão de Boro		5		4,952	-----	2,56

Analisando os dados da Tabela 2, nota-se que a resina Amberlite IRA 743 apresenta eliminações de boro bem significativas. Inicialmente, a solução continha 3,2 ppm de boro em solução, o que é esperado valores bem menores de concentração quando essas soluções passam pelas condições experimentais apresentadas na Tabela 2. Todas as condições mostraram que a eliminação de boro acontece, mas nem todos foram significativos, mostrando que alguns parâmetros devem ser ajustados para melhores resultados.

Das diferentes condições usando a IRA743 que foram testadas, três delas se destacam e percebe-se que a resina por si só, apenas sendo condicionada, já responde muito bem quanto à eliminação, sendo 98,32%. Quando o pH foi ajustado com hidróxido de sódio 0,1M para valores mais básicos, nota-se que o percentual de

eliminação aumentou ligeiramente se comparado a primeira condição. Pode-se concluir que pH elevado favorece formação do íon borato e sua ligação aos grupos N-metil-D-glucamina. A composição da resina é quimicamente favorável para uso em soluções contendo boro, pois o grupo funcional N-metil-D-glucamina presente em sua estrutura possui dois grupos hidroxila adjacentes. Esses grupos hidroxila vicinais têm a capacidade de formar complexos estáveis com o ácido bórico e seus derivados (boratos). Essa interação ocorre por meio de ligações de coordenação entre o átomo de boro e os pares de elétrons disponíveis nos oxigênios das hidroxilas. Segundo Xiao et al em 2003, testou a extração do boro de soluções aquosas usando a resina IRA 743. O estudo evidenciou que a resina apresentou ser seletiva para boro, atribuindo à presença de grupos funcionais contendo N-metilglucamina, capazes de formar complexos estáveis com espécies de borato predominantes em meios fracamente básicos. A condição 4 mostrou queda acentuada no percentual o que leva à provável saturação superficial e tempo insuficiente para equilíbrio. A condição 5 teve redução de tamanho de partícula, aumentando a área superficial, o que pode ter causado compactação e difusão limitada. E por último, a condição 6, o aumento de temperatura não favoreceu a remoção de boro — pode ter afetado a estabilidade ou equilíbrio de troca.

A resina AmberChrom, em condições padrão se apresentou próxima a IRA 743 com boa eficiência de remoção. Na condição 8, com partículas bem menores apresentou queda forte na eficiência de remoção, provavelmente efeito de compactação ou alteração de fluxo interno, dificultando a passagem da solução. Sob agitação por 60 min, talvez uma agitação muito prolongada — possível desprendimento do complexo ou reequilíbrio. Em pH básico, pode ter desestabilizado o complexo borato ou alterado a forma iônica do boro. Conforme observado para a IRA 743, o aumento de temperatura pode ter desfavorecido o equilíbrio com possível degradação parcial da funcionalização.

5. Conclusão

A IRA 743 apresentou ótimo desempenho em pH alcalino (maior ou igual a 11) e sob condicionamento adequado, com remoção maior que 98%. Agitação isolada ou temperatura elevada não melhoraram a eficiência de remoção. A AmberChrom apresentou boa eficiência de remoção inicial entre 94–95%, mas condições extremas (pH maior que 12, agitação, alta temperatura) reduziram significativamente sua capacidade de remoção. Isso sugere menor estabilidade térmica e alcalina comparada à IRA 743. Pode-se concluir que as resinas de troca iônica são altamente eficazes para eliminação de boro, comprovando e garantindo que análises multielementares podem ser caracterizadas por ICP-MS sem quaisquer prejuízos ao equipamento.

6. Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Manuel Castro Carneiro pelas ajudas, trocas de conhecimento e dedicação empregadas nesse trabalho, ao meu supervisor Arnaldo Alcover Neto que não mede esforços quando o assunto é pesquisa, a equipe da COAMI por toda colaboração e disponibilidade do espaço para que fosse possível todo desenvolvimento da pesquisa, ao CETEM que ano após ano se consolida como minha segunda casa de muito aprendizado e ao CNPq pelo incentivo financeiro.

7. Referências Bibliográficas

ARIAS, M.F.C.; BRU, L.V.; RICO, D.P.; GALVAÑ, P.V., Comparison of ion exchange resins used in reduction of boron in desalinated water for human consumption, *Desalination* v.278, p. 244-249, 2011.

BAEK, K.W.; SONG, S.H.; KANG, S.H.; RHEE, Y.W.; LEE, C.S.; LEE, B.J.; HUDSON, S.; HWANG, T.S., Adsorption kinetics of boron by anion exchange resin in packed column bed, *J. Ind. Eng. Chem.* v. 13, p. 452-459, 2007.

CHOI, WW.; CHEN, K.Y. Evoluotion of boron removal by adsorption on solids. *Environ. Sci. Techonol.*, 13, 2, 189-196, 1979.

DAWISH, N.B.; KOCHKODAN, V.; HILAL, N. Boron removal from water with fractionized Amberlite IRA743 resin, *Desalination*, v.370, p.1-6, 2015.

DESON, J.; ROSSET, R., Extraction de traces de bore au Moyen de la resine exchangeuse d'ions amberlite XE 243, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, v. 8, p. 4307-4310, 1968.

JACOB, C., Seawater desalination: boron removal by ion exchange technology, *Desalination* v. 205, p. 47-52, 2007.

KUNIN R.; PREUSS, A.F., Characterization of a boron-specific ion exchange resin, *Industrial and Engineering Chemistry: Product, Research and Development*, v. 4, p. 304-306, 1964.

LU, R.L.; YILMAZ, A.E.; KOCAKERIM, M.M.; COPUR, M., An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewaters by ion Exchange in a batch reactor, *Desalination*, v.160, p. 159-166, 2004.

LYMAN, W.R.; PREUSS, A.F., Boron adsorbing resin and process for removing boron compounds from fluids, US patent n}. 2813838, 1957.

PETERSON, W.D. Removal of boron from water. US Patent 3856670, CA, 83, 102888b, 1975.

PILIPENKO, A.T.; GREBENYUK, V.D. and MEL'NICK. Extraction of boron compounds from natural waste-water and industrial effluents, *Khimiya I Tekhnologuiya Vody*, v. 3, p. 195-210, 1990.

SIMONNOT, M.O.; CASTEL, C.; NICOLAI, M.; ROSIN, C.; SARDIN, M.; JAUFFRET, H. Boron removal from drinking water with a boron selective resin: Is the treatment really selective?. *Wat. Res.* 34, 1, 2000.

SMITH, B.M.; TODD, P.; BOWMAN, C.N. Boron removal by polymer-assisted ultrafiltration, v. 20, p. 3849-3859, 1995.

XIAO, Y.K.; YONG, L.B.; GUO, L.W.; YUN, X.; SWIHART, G.H., Ion Exchange extraction of boron from aqueous fluids by amberlite IRA 743 resin, *Chin.J.Chem*, v.21, p.1073-1079, 2003.

YILMAZ, A.E.; BONCUKCUOGLU, R.; YILMAZ, M.T.; KOCAKERIM, M.M., Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor, *J. Hazard. Mater.* v. 117, p.221-226, 2005.