

MÉTODOS DE PRÉ-TRATAMENTO DE VERMICULITA PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Melissa dos Santos Andrade

Bolsista de Inic. Científica, Farmácia, UFRJ

Maria Alice Cabral de Góes

Orientadora, Eng^a. Metalúrgica, D. Sc.

Nilza Maria Miranda de Oliveira

Orientadora, Química.

RESUMO

Foram estudados procedimentos de pré-tratamento de amostras de vermiculita para sua caracterização química: digestão assistida por microondas com radiação focalizada (HF, HNO₃ e HCl); decomposição por fusão (NaOH, Na₂O₂ e K₂S₂O₇) e dissolução ácida (HCl, HNO₃ e H₂SO₄). Os elementos Ca, Fe, K, Cr, Na, Ni e Mn foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS); Ti e P por espectrometria no UV/VIS; perda por calcinação (P.P.C.) e sílica (SiO₂) por gravimetria; e Mg e Al por titulometria. A amostra de vermiculita foi também analisada semi-quantitativamente por espectrometria de fluorescência de raio-x (FR-X), cujos dados foram utilizados como

referência. Foram utilizadas amostras de referência certificadas (IPT28, GSP1, SO2 e PCC1) de composição próxima à da vermiculita. O procedimento de digestão assistida por microondas empregado apresentou resultados consistentes apenas para Ca. A decomposição por fusão forneceu dados coerentes para: Mg, Ca, Ni, Fe, Mn e Cr, quando da utilização tanto do NaOH como do K₂S₂O₇ como fundente; e para P no caso do uso do K₂S₂O₇. Os valores obtidos a partir da técnica de dissolução ácida foram consistentes para todos os analitos, exceto Cr e K, devido ao fato deste ser um metal refratário, e problemas de contaminação e baixo teor, respectivamente.

1. INTRODUÇÃO

A primeira etapa de uma análise química consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado, visando sua preparação para os passos subsequentes da análise. A maneira de se mineralizar a amostra para análise depende de sua natureza, do(s) elemento(s) a ser(em) determinado(s) e sua(s) concentração(ões), do método de análise, e da precisão e exatidão desejadas. O tratamento da amostra envolve uma transformação substancial da espécie química de interesse, para uma forma apropriada para a aplicação do método de determinação escolhido. É oportuno observar que, dentre todas as operações analíticas, a etapa de pré-tratamento da amostra é a mais crítica. Em geral, é nesta etapa que se cometem mais erros, gasta-se mais tempo e, usualmente, esta também é a etapa de maior custo.

No caso dos métodos de dissolução ácida, as amostras são submetidas à aquecimento por condução, que gera correntes de convecção, demandando assim um tempo maior para a reação e sujeitando as amostras à perdas do analito e/ou contaminações. A grande maioria dos métodos de dissolução de amostras inorgânicas baseia-se no uso de uma mistura de dois ou três ácidos. As misturas de ácidos são muito usadas porque: diferentes propriedades úteis podem ser recombinadas; dois ácidos podem reagir formando produtos com maior reatividade do que qualquer um deles empregado isoladamente; uma propriedade indesejável de um ácido pode ser moderada pela presença de um segundo ácido; e, finalmente, a amostra pode ser dissolvida com um ácido, o qual é separado da mistura por um outro ácido.

A digestão com o emprego de microondas como fonte de energia para a mineralização da amostra, apresenta-se atualmente como uma alternativa aos procedimentos convencionais, uma vez que reduz o tempo de digestão e os problemas associados a perda dos componentes mais voláteis e contaminação. As microondas são ondas eletromagnéticas não-ionizantes que provocam movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna. Devido a esse mecanismo de *stress* induzido, ocorre o aquecimento, sendo que o mesmo não é produzido por fonte externa de aquecimento, mas sim, pela interação entre as microondas e as moléculas da amostra, que expande, agita e rompe camadas superficiais do material sólido, expondo superfície nova para o ataque ácido.

Na prática, muitos materiais não são dissolvidos com ácidos minerais concentrados à quente. Outros são atacados lentamente e/ou dissolvidos parcialmente. Existem também aqueles que dão origem à soluções ácidas instáveis apresentando componentes com tendência a precipitar, como a sílica. Outros exemplos de materiais de difícil dissolução em ácidos são: aluminatos, silicatos, óxidos de Cr, Si e Fe. Nesses casos, opta-se pela decomposição por fusão[1].

Na literatura consultada, não foi encontrada metodologia para pré-tratamento de amostras de vermiculita visando a determinação de seus constituintes. O mineral vermiculita é um aluminossilicato básico hidratado de magnésio, ferro, e alumínio $(Mg, Fe, Al)_3(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ [2], pertencente à família das micas cujos cristais são formados por finíssimas lamínulas superpostas que se expandem quando submetidas à temperatura de $1000 \pm 50^\circ C$. A composição química da vermiculita varia segundo a substituição do silício, alumínio e magnésio por outros cátions, natureza e quantidade da camada catiônica interna e teor de água. As faixas de concentrações de seus constituintes estão descritos na tabela 4. [2, 3].

A vermiculita natural é fonte de Ca, K e Mg para as plantas no período de estiação, constituindo-se, também, num ótimo condicionador de solos ácidos e argilosos. Na construção civil é amplamente utilizada como isolante térmico-acústico, redutor de peso de estruturas de concreto, produção de tijolos refratários, blocos e placas de cimento resistentes a altas temperaturas, proteção de estruturas de aço contra altas temperaturas e como enchimento para isolamento térmico em construções. A vermiculita expandida também possui importantes aplicações, tais como: elemento filtrante, peneira molecular, aumento da viscosidade de óleos lubrificantes, absorvente de umidade e contaminações fluidas, excipientes de agentes de nutrição animal e vegetal, medicamentos e defensivos agrícolas[3].

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi propor um método de pré-tratamento, com precisão e exatidão adequadas, para análise química de vermiculitas.

3. PROCEDIMENTOS

Com base nos dados da literatura sobre a composição química usual do mineral vermiculita, foi estabelecido o seguinte procedimento:

Preparação da amostra e determinação da % de perda por calcinação (P.P.C.)

Cerca de 500g do mineral bruto de vermiculita, cedida pela União Brasileira de Minas-UBM (Santa Luzia-PB), foram cominuídos 100% abaixo de 150 mesh, utilizando um liquidificador com pás de aço inoxidável. Após homogeneização e quarteamento do material, foi retirada uma amostra de aproximadamente 50g, para a realização dos ensaios experimentais. Essa amostra foi seca à 110?5°C e depois calcinada à 950?50°C.

Caracterização química semi-quantitativa

A amostra de vermiculita foi analisada por espectrometria de fluorescência de raio-x (FRX), utilizando pastilha fundida com tetraborato de lítio.

Pré-tratamento: digestão assistida por microondas com radiação focalizada

A digestão por microondas foi escolhida como primeira opção de pré-tratamento da amostra, visto que já havia se mostrado eficiente para matrizes de aluminossilicatos [1,5]. As condições de operação são apresentadas na tabela 1. A solução ácida resultante foi transferida para balão volumétrico de 200mL e avolumado com água, para determinação de Ca, Ni, Fe, Cr, Mn, K, Na, Mg, Al, P e Ti.

Tabela 1 - Etapas do processo de digestão por microondas

1	1,0000	HNO ₃ conc HF conc	2 15	-	-	-
2	-	-	-	200	80	2
3	-	-	-	200	90	5
4	-	HNO ₃ conc	2	200	90	15
5	-	HCl conc	10	200	15	2

Passo 1: adição dos reagentes; Passo 2: digestão da amostra; Passo 3: secagem da amostra; Passo 4: adição dos reagentes e secagem da amostra; Passo 5: solubilização da amostra (retomada).

Pré-tratamento: decomposição por fusão

O método gravimétrico é o mais recomendado para a determinação do óxido de silício (SiO_2), dada a estimativa de sua concentração (37-42%). O fluxograma apresentado na figura 1 descreve o procedimento de decomposição por fusão, tendo como base normas ASTM [6,7,8]. Para efeito de comparação com a digestão por microondas, o resíduo da determinação de SiO_2 foi dissolvido em 10 mL de HCl 50% v/v e a solução resultante adicionada ao filtrado da etapa de separação do resíduo contendo SiO_2 , para determinação dos demais constituintes. Cabe ressaltar, que esse pré-tratamento impossibilitou a determinação de Na e K, uma vez que os fundentes estudados foram: peróxido de sódio (Na_2O_2); hidróxido de sódio (NaOH) e pirossulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$).

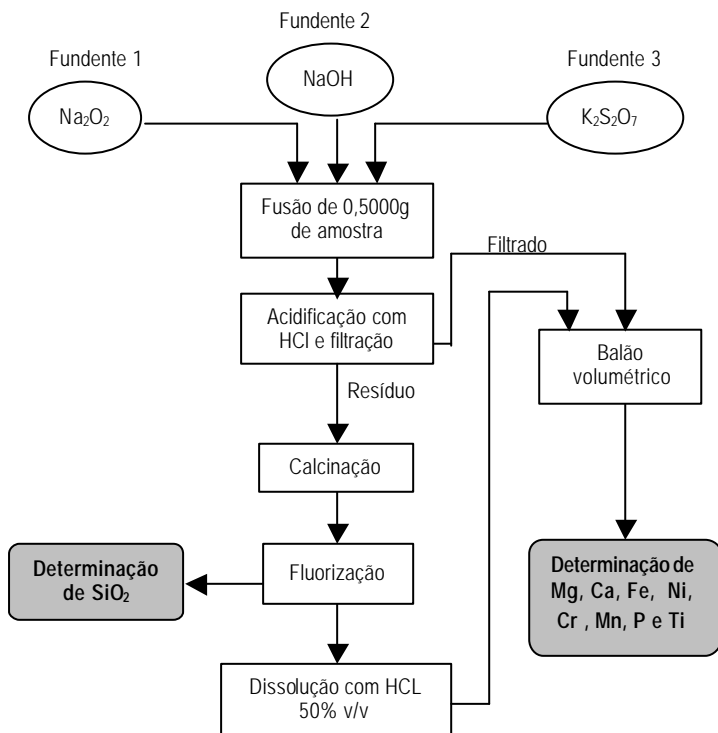


Figura 1 - Fluxograma da Decomposição por Fusão

☞ Controle do processo analítico

A utilização de materiais de referência certificados (MRCs) para o acompanhamento das análises químicas não pôde ser implementada, como recomendado em norma específica [9], uma vez que MRCs de vermiculita não são encontrados no mercado. Desta forma, optou-se por utilizar os MRCs IPT 28, GSP1, SO2 e PCC1, disponíveis no laboratório, que apesar de não possuírem a mesma matriz da vermiculita, apresentam um ou outro elemento com concentração semelhante (Tabela 2). Por outro lado, os resultados obtidos na análise semi-quantitativa por FRX foram utilizados como referência.

Tabela 2 - Materiais de Referência Certificados

IPT 28 ¹	Argila	P.P.C.	13,9 ? 0,27
GSP1 ²	Rocha	SiO ₂	67,26 ? 0,05
SO2 ³	Solo	CaO	2,74 ? 0,27
		MnO	0,093 ? 0,01
		P ₂ O ₅	0,69 ? 0,05
PCC1 ²	Rocha	SiO ₂	41,40 ? 0,20
		MgO	42,3 ? 0,50
		NiO	0,27 ? 0,05
		Cr ₂ O ₃	0,60 ? 0,02
		MnO	0,12 ? 0,01
		Fe ₂ O ₃	8,51 ? 0,23
Al ₂ O ₃	0,52 ? 0,11		

¹ Instituto de Pesquisa Tecnológica.

² U. S. Geological Survey Standards.

³ Canada Centre for Mineral and Energy Technology .

☞ Pré-tratamento: dissolução ácida

Como as metodologias de pré-tratamento mencionados acima não apresentaram resultados satisfatórios para alguns dos óxidos analisados, decidiu-se experimentar o método de dissolução ácida. O fluxograma da figura 2 apresenta o procedimento de dissolução ácida empregado para determinação de Si, Ca, Ni, Fe, Cr, Mn, K, Na, Mg, Al, P e Ti .

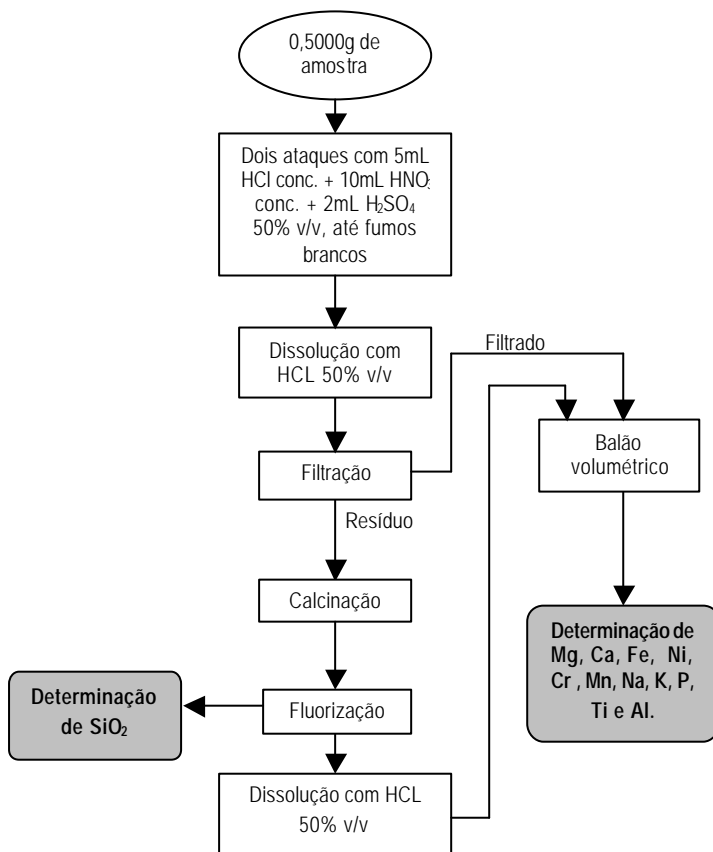


Figura 2 - Fluxograma da Dissolução Ácida

~~///~~ Técnicas de determinação

Foram utilizadas as técnicas de:

- gravimetria para determinação de P.P.C. e SiO_2 ;
- espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) para determinação de Ca, Fe, Na, K, Ni, Cr e Mn;
- espectrometria de UV/VIS para Ti e P;
- titulometria para Mg e Al.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

☞ Determinação do % de perda por calcinação

O valor de média reportado na tabela 3 foi utilizado na conversão dos resultados obtidos por FRX em amostra calcinada, para base seca (amostra original).

Tabela 3 - Resultados do % de perda por calcinação(P.P.C)

P. P. C.	\bar{x} (%) (n=7)		\bar{x} (%) (n=2)	$\frac{(\bar{x} - V_c)}{V_c} \cdot 100$
		9,58	3,03	14,15

\bar{x} = valor de média; cv = coeficiente de variação = $(s / \bar{x}) \cdot 100$; V_c = Valor certificado

☞ Caracterização química semi-quantitativa

A tabela 4 apresenta os resultados obtidos por FRX. Esses resultados se mostraram coerentes com os valores conhecidos em literatura. Portanto, devido a falta de MRCs de vermiculita, esses resultados foram utilizados como referência.

☞ Pré-tratamento: digestão assistida por microondas com radiação focalizada

A tabela 5 apresenta os resultados obtidos para os seguintes constituintes: MgO, CaO, NiO, Fe₂O₃, P₂O₅, TiO₂, Cr₂O₃, MnO, Na₂O e K₂O. Observa-se uma grande dispersão dos resultados individuais ($cv > 5\%$), para a maioria deles. Isto invalida a coerência dos valores de média obtidos para NiO, Fe₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃ e MnO com os estimados por FRX. Exceção é feita para os resultados de CaO, cujo é aproximadamente 5%. Apesar de diferir cerca de 34% do valor obtido por FRX, o teor de CaO encontrado está dentro da faixa de concentração reportada na literatura. Para os demais constituintes, independente da dispersão dos resultados individuais, os valores de média obtidos ficaram muito superiores, ou muito inferiores, àqueles estimados por FRX. Cabe ressaltar que os resultados de Al₂O₃ não chegaram a ser reportados devido a grande falta de consistência verificada.

Tabela 4 - Composição da Vermiculita e Resultados por FRX

SiO ₂	37-42	40,52
MgO	14-23	20,97
CaO	1-5	1,68
NiO	até 11	0,13
Al ₂ O ₃	10-13	9,86
Fe ₂ O ₃	5-17	5,06
P ₂ O ₅	<1	0,44
TiO ₂	<1	0,63
Cr ₂ O ₃	<1	0,58
MnO	<1	0,083
K ₂ O	até 5	0,11
Elementos Traços	Na, S e Cl	Na, Co, Sr, Zr, Rh, La

Tabela 5 - Resultados obtidos na Digestão por Microondas

	VERMICULITA			SO ₂	
	\bar{x} (%) (n=10)		$\frac{ \bar{X} - FRX }{FRX} \cdot 100$	\bar{x} (%) (n=10)	$\frac{ \bar{X} - V_c }{V_c} \cdot 100$
MgO	10,87	3,31	-49,39	-	-
CaO	2,25	4,56	33,93	2,78	1,45
NiO	0,12	24,35	-7,69	-	-
Fe ₂ O ₃	5,32	6,01	5,14	-	-
P ₂ O ₅	0,23	6,14	-47,73	0,76	10,14
TiO ₂	0,72	6,66	14,29	-	-
Cr ₂ O ₃	0,52	14,93	-10,34	-	-
MnO	0,077	9,31	-3,75	0,09	-1,09
K ₂ O	2,63	5,04	2290,91	-	-
Na ₂ O	3,51	80,21	-	-	-

~~✍~~ Pré-tratamento: decomposição da amostra por fusão

A tabela 6 apresenta os resultados obtidos para os seguintes constituintes: SiO₂, MgO, CaO, NiO, Fe₂O₃, P₂O₅, TiO₂, Cr₂O₃ e MnO. No caso da determinação de SiO₂, observa-se que, independente do tipo de fundente utilizado, os valores de média obtidos são menores que o valor estimado por FRX. E, ainda, uma grande dispersão dos resultados individuais ($c_v > 5\%$) quando do uso de Na₂O₂ como fundente. Resultados menores que o valor certificado também foram encontrados para o GSP1. Conclui-se que a causa

deste erro sistemático, tanto para amostra de vermiculita quanto para GSP1, é devido ao fato do método de decomposição por fusão utilizado não ter conseguido extrair totalmente a sílica da matriz de silicatos complexos.

No caso da determinação dos demais constituintes, observa-se que: os resultados obtidos para CaO, MgO, NiO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ e MnO apresentam c_v ?5%, o que demonstra uma dispersão de resultados aceitável na prática, e valores de média coerentes com os estimados por FRX, quando são utilizados como fundentes, tanto NaOH como K₂S₂O₇. Já os resultados obtidos para P₂O₅ só se mostraram adequados quando da utilização do K₂S₂O₇ como fundente. No caso do TiO₂, os resultados apresentaram ou grande dispersão ou grande diferença em relação à FRX. Cabe ressaltar, que não foram feitas determinações na solução filtrada quando da utilização do fundente Na₂O₂, uma vez que esta havia apresentado grande variabilidade na determinação de sílica. Os resultados de Al₂O₃ não foram reportados por apresentarem, além de uma grande dispersão, valores de média muito inferiores ao estimado por FRX. Acredita-se que esse metal tenha ficado complexado na matriz do silicato, formando complexos insolúveis. Vale destacar que as soluções-amostras obtidas, tanto por decomposição por fusão como por digestão por microondas, apresentaram decantado branco finíssimo, o qual poderia conter alumínio e outros analitos.

Pre-tratamento: dissolução ácida

A tabela 7 apresenta os resultados obtidos para os seguintes constituintes: SiO₂, MgO, CaO, NiO, Fe₂O₃, P₂O₅, TiO₂, Cr₂O₃, MnO, Na₂O, K₂O e Al₂O₃. Observa-se, para todos constituintes, exceto para o K₂O, uma dispersão de resultados aceitável na prática (c_v ?5%). O baixo teor de K₂O e o alto risco de contaminação, tanto na etapa de pré-tratamento, na qual a amostra sofre exposição de aproximadamente 16 horas, como na etapa de determinação, podem ter ocasionado a grande dispersão dos resultados individuais. Com exceção do óxido de cromo (Cr₂O₃), todos os demais constituintes apresentam valores de média coerentes com os estimados por FRX. O ataque ácido dificilmente dissolve o cromo por completo, por este ser refratário. Os resultados obtidos com o PCC1 reforçam o valor encontrado na amostra de vermiculita.

Tabela 6 - Resultados obtidos na Decomposição por Fusão

						$\frac{ \bar{X} - V_c }{V_c} \cdot 100$
SiO ₂	Na ₂ O ₂	26,58	15,78	-34,40	63,23	-5,99
	NaOH	26,72	4,58	-34,06	66,31	-1,41
	K ₂ S ₂ O ₇	35,63	4,09	-12,07	58,68	-12,76
MgO	NaOH	21,48	1,06	2,43	-	-
	K ₂ S ₂ O ₇	21,99	0,59	4,86	-	-
CaO	NaOH	1,95	0,30	16,07	-	-
	K ₂ S ₂ O ₇	2,17	1,83	29,17	-	-
NiO	NaOH	0,092	0,38	-29,23	-	-
	K ₂ S ₂ O ₇	0,095	0,79	-26,92	-	-
Fe ₂ O ₃	NaOH	5,20	0,54	2,77	-	-
	K ₂ S ₂ O ₇	5,47	0,35	8,10	-	-
P ₂ O ₅	NaOH	0,45	15,12	2,27	-	-
	K ₂ S ₂ O ₇	0,42	4,50	-4,54	-	-
TiO ₂	NaOH	0,77	14,75	22,22	-	-
	K ₂ S ₂ O ₇	1,16	3,19	84,13	-	-
Cr ₂ O ₃	NaOH	0,58	1,76	0	-	-
	K ₂ S ₂ O ₇	0,59	1,88	1,72	-	-
MnO	NaOH	0,067	1,38	-16,25	-	-
	K ₂ S ₂ O ₇	0,062	0,98	-22,5	-	-

Tabela 7 - Resultados obtidos na Dissolução Ácida

	Vermiculita			PCC1	
				\bar{x} (%) (n=3)	$\frac{ \bar{X} - V_c }{V_c} \cdot 100$
SiO ₂	42,25	0,73	-4,27	41,00	-0,97
MgO	21,23	1,82	-1,24	41,95	-0,83
CaO	2,27	1,89	-35,12	-	-
NiO	0,10	0,70	23,08	0,25	-7,41
Fe ₂ O ₃	5,38	0,91	-6,25	7,73	-9,17
P ₂ O ₅	0,43	2,62	2,29	-	-
TiO ₂	0,77	3,93	-22,36	-	-
Cr ₂ O ₃	0,32	3,32	-44,49	0,09	-84,5
MnO	0,064	1,98	23,34	0,10	-16,67
K ₂ O	0,11	19,93	-1,01	-	-
Na ₂ O	0,23	1,46	-	-	-
Al ₂ O ₃	9,98	2,85	-1,20	0,50	-4,00

5. CONCLUSÕES

Dentre os procedimentos de pré-tratamento estudados para caracterização química de vermiculita, recomenda-se:

Tabela 8 - Técnicas de pré-tratamento e determinações

CaO	Digestão assistida por microondas com radiação focalizada Decomposição por fusão(NaOH ou $K_2S_2O_7$) Dissolução ácida
Cr_2O_3	Decomposição por fusão (NaOH ou $K_2S_2O_7$)
P_2O_5	Decomposição por fusão(NaOH ou $K_2S_2O_7$) Dissolução ácida
MgO, NiO, Fe_2O_3 , MnO	Decomposição por fusão(NaOH ou $K_2S_2O_7$) Dissolução ácida
TiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O e SiO_2	Dissolução ácida

Nenhum dos pré-tratamentos empregados obteve sucesso na quantificação de potássio, devido ao seu baixo teor e problemas de contaminação.

Acredita-se ser possível digerir completamente tanto a sílica quanto o cromo, bem como os demais constituintes, evitando inclusive problemas de contaminação, se for aumentado o poder oxidante dos reagentes, ajustados as condições de operação (potência, temperatura e tempo) e utilizados frascos de borossilicato (não disponíveis no CETEM)

BIBLIOGRAFIA

- 1.KRUG, F. J. (2000). "Métodos de decomposição de amostras". In: III Workshop sobre Preparo de Amostras, São Carlos, UFSC/FAPESP, p.149.
2. ABREU, S. F.(1973). "Recursos Minerais do Brasil", 2.ed. São Paulo, Edgard Blücher.
- 3.DISPONIVEL EM: <http://www.geocities.com/SiliconValley/Park/2932/inform.htm>. Acesso em 22 ago. 2000.
- 4.SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J. (1997). "Fundamentals of Analytical Chemistry", USA, Saunders College Publishing, 7.ed., p.21-46.
- 5.SILVA, F. R. ; FRAGA, I. C. S.; OLIVEIRA, N. M. M. (2000). "Comparação de Métodos para digestão de Amostras de Minérios Utilizando Fornos de Microondas", Relatório da VIII Jornada de Iniciação Científica do CETEM - RJ.

6. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS (1995). "Chemical Analysis of Chrome-containing Refractories", Vol.03.05, ASTM, C 572-81, p.17-18.
7. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS (1995). "Chemical Analysis of Fireclay and High-Alumina Refractories", Vol.03.05, ASTM, C 573-81, p.22.
8. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS (1995). "Chemical Analysis of Silica Refractories", Vol.03.05, ASTM, C 575-81, p.5-36.
9. ISO GUIDE 33:1994 - "Uses of certified reference materials".