

UM ESTUDO COMPARATIVO DE DIFERENTES MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE FELDSPATOS E BAUXITAS

Tatiana M. P. Calixto

Bolsista de Iniciação Científica, Química, UFF

Allegra Viviane Yallouz

Orientadora, Química, D. Sc.

Nilza M. Miranda de Oliveira

Orientadora, Química

RESUMO

Neste estudo foram testadas diferentes combinações de técnicas de solubilização / determinação dos elementos principais (Si, Al, Na e K) e de elementos menores (Ca, Mg, Fe e Ti) encontrados em feldspatos e bauxitas.

Avaliou-se também a relação custo/benefício destas combinações utilizando como critérios o custo dos equipamentos reagentes, tempo e capacitação dos analistas e tempo total necessário para cada análise.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Feldspatos

Os feldspatos são silicatos de alumínio com potássio e cálcio e, raramente, bário. Ocorrem em rochas ígneas e metamórficas na crosta terrestre. Por suas propriedades (fundente, fonte de alumina e álcalis) e abundância, os feldspatos ocupam uma posição de destaque no mercado de recursos minerais. Comercialmente, são caracterizados pela composição química como feldspatos sódico, potássico, calco-sódico, cálcico e bário. São empregados principalmente na manufatura de porcelana. Também são usados em próteses dentárias, como agente abrasivo, no capeamento de estradas.

1.2 Bauxitas

A bauxita é uma rocha constituída essencialmente por um ou mais hidróxido de alumínio, óxidos e hidróxidos de ferro, caulinita, óxidos de titânio e minerais residuais, e traços de outros elementos. *A composição química varia dentro de limites amplos.* A classificação industrial da bauxita depende dos teores de Al_2O_3 e SiO_2 , e da espécie mineralógica do hidróxido de alumínio presente, sendo os melhores graus os que têm maior teor de Al_2O_3 e menor teor de SiO_2 . Oitenta e cinco por cento do bauxito produzido é consumido como minério de alumínio. O alumínio é usado onde é desejável material leve (tubos e peças fundidas de automóveis, aeroplanos, etc.) além de utensílios de cozinha, aparelhos domésticos e mobílias. O segundo grande uso do bauxito é a manufatura de Al_2O_3 , usada como abrasivo. Emprega-se, também, o bauxito, na fabricação de refratários aluminosos. Usa-se por igual, a alumina sintética como o principal constituinte da porcelana refratária, tais como velas de automóveis.

2.OBJETIVO

Comparar criticamente a precisão e a exatidão de cada método, avaliando-se o custo/benefício de cada uma das combinações técnica de solubilização/determinação, para posterior validação dos métodos a serem utilizados na rotina analítica para feldspatos e bauxitas.

3.MATERIAIS E MÉTODOS

Após uma avaliação inicial dos métodos descritos na literatura, optou-se por comparar criticamente os métodos Fusão Alcalina (FALC), Fusão c/ Lítio Metaborato (FLMB), Digestão Triácida (TRIAC) e o método recomendado pela The American Society for Testing and Materials (ASTM) e técnicas de determinação por Espectrometria de Absorção de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP - AES), Espectrometria de Absorção Atômica (EAA - chama), Espectrofotometro na região do Ultravioleta (U.V.), Potenciometria, Gravimetria e Volumetria Clássicas (tab. 1 e 2). Devido a limitações de recursos (reagentes e equipamentos), tempo e sensibilidade, algumas das técnicas de determinação não puderam ser testadas até o momento. Também devido a semelhança entre as matrizes de feldspato e bauxita utilizadas testou-se apenas o método FLMB para bauxitas. Nos testes realizados, utilizou-se amostras certificadas de feldspato sódico IPT-53 e

argila plástica IPT - 32 (como não havia amostra de bauxita certificada disponível, utilizou-se uma amostra com caracterização química semelhante à bauxita), além de amostras reais na fase de treinamento.

Tabela1 - Métodos de Caracterização Química Avaliados

	Fusão c/ Na ₂ CO ₃	Fusão c/ LiBO ₂	Fusão c/ Na ₂ CO ₃ / NaO	Digestão ácida (HF + HNO ₃ +H ₂ SO ₄)
	Gravimetria Volumetria Clássica	EAA - chama ICP - AES	Gravimetria EAA - chama ICP - AES	EAA - chama

Tabela 2 - Técnicas de Determinação das Principais Espécies do Feldspato

ICP - AES	Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂
EAA- chama	Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, MgO, Na ₂ O, SiO ₂
U.V.	Fe ₂ O ₃
Potenciometria	Al ₂ O ₃
Gravimetria	Al ₂ O ₃ , , K ₂ O, MgO, Na ₂ O, SiO ₂
Volumetria Clássica	CaO, Fe ₂ O ₃

Em todas as análises empregou-se reagentes grau P.A. Nas determinações instrumentais, os seguintes equipamentos foram utilizados: ICP - AES Perkin Elmer, EAA - chama Varian 175(óxido nitroso) e Varian AA6 (acetileno), pHmetro Metronal mod E - 20 , U. V. - VIS Perkin Elmer Lambda 12 E Espectrofotometro ANA - 72V.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As diferentes combinações de técnica de solubilização / determinação forneceram os seguintes resultados (média ? LC 95%, n= 7).

ABREVIATURAS UTILIZADAS

M. S. Método de Solubilização
n.d. não determinado
POTEN. Potenciometria

T.D. Técnica de Determinação
a. e. em andamento
GRAV. Gravimetria

Tabela 3 - Resultados da Determinação de Al_2O_3 em Feldspato

Al_2O_3 (valor certificado = 18,3)				
M.S. \ T.D.	EAA - Chama	ICP - AES	Potenciometria	
FLMB	22,5 ± 0,2	e.a.	16,9 ± 0,2	
FALC	28.0 ± 0.5	n.d.	20.5 ± 1.1	
TRIAC	21,4 ± 0,8	16,8± 0,2	18,2 ± 0,3	

Tabela 4 - Resultados da Determinação de Fe_2O_3 em Feldspato

Fe_2O_3 (valor certificado = 0,13)				
M.S. \ T.D.	EAA - Chama	ICP - AES	U. V.	
FLMB	e.a.	e.a.	e.a.	
FALC	0,16 ± 0,03	n.d.	e. a.	
TRIAC	0,13 ± 0,02	0,16± 0,0 2	e. a.	

Tabela 5 - Resultados da Determinação de SiO_2 em Feldspato

SiO_2 (valor certificado = 65,8)				
M.S. \ T.D.	EAA - Chama	ICP - AES	Gravimetria	
FLMB	57.8 ± 1.6	e.a.	n.d.	
FALC	n.d.	n.d.	64,5 ±0,6	
TRIAC	n.d.	n.d.	n.d	
ASTM	n.d.	n.d.	65,6 ± 0,3	

**Tabela 6 - Resultados da
Determinação de Na₂O**

Na₂O (valor certificado = 2,5)		
M.S. \ T.D.	T.D.	EAA -
FLMB		2,5 ± 0,0
FALC		n.d.
TRIAC		2,5 ± 0,0

**Tabela 7 - Resultados da
Determinação de K₂O**

K₂O (valor certificado = 12,2)		
M.S. \ T.D.	T.D.	EAA -
FLMB		em
FALC		n.d.
TRIAC		12,2 ± 0,3

Tabela 8 - Resultados da Determinação de MgO em Feldspato

MgO (valor certificado = 0,05)			
M.S. \ T.D.	T.D.	EAA - Chama	ICP - AES
FLMB		0,05 ± 0,01	e.a.
FALC		0,22 ± 0,01	e.a.
TRIAC		0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,00

Tabela 9 - Resultados da Determinação de CaO em Feldspato

CaO (valor certificado = 0,27)			
M.S. \ T.D.	T.D.	EAA - Chama	ICP - AES
FLMB		e.a.	e.a.
FALC		e.a.	n.d.
TRIAC		e.a.	0,27 ± 0,01

Tabela 10 - Resultados do Estudo Preliminar do Uso da Fusão c/ LiBO2 para Caracterização dos elementos principais da bauxita

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE BAUXITAS							
<i>Método de Solubilização : FLMB</i>							
Espécie	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	TiO ₂ *
EAA-Chama	33,2± 2 2	e.a.	0,79± 0 02	0,16± 0 05	0,28 +0 01	43,9 +1 4	e.a.
V.C.**	28,5	3,46	0,80	0,16	0,39	51,8	1,49

* Determinado por Colorimetria

** V.C. † Valor Certificado

Quanto a exatidão dos resultados, nas análises para feldspatos a hipótese nula foi verdadeira para todas as determinações com exceção da determinação de Al₂O₃ por potenciometria (FLMB e FALC) e EAA - chama (TRIAC); determinação de Fe₂O₃ por ICP - EAS (TRIAC) e determinação de SiO₂ por Gravimetria (FALC). Devido a falta de sensibilidade da técnica, a determinação volumétrica de Fe₂O₃ não foi realizada. Optou-se por não proceder às determinações gravimétricas de MgO, Na₂O, K₂O e volumétrica de CaO pois são análises de tempo de execução elevado. Estão em andamento as determinações de Al₂O₃, SiO₂, CaO e MgO por ICP e CaO por EAA - chama nas soluções obtidas pela abertura FLMB. Os resultados preliminares mostraram-se promissores tanto para feldspatos quanto para bauxitas. Novos testes serão feitos quando a manutenção dos equipamentos já citados for finalizada. Na determinação de Fe₂O₃ por U. V. - VIS para e TiO₂ por Colorimetria, obteve-se resultados satisfatórios nos testes exploratórios realizados. Já os testes realizados para determinação de Al na solução obtida utilizando o método FALC não foram satisfatórios. Suspeita-se que a alta concentração de sais na solução final para análise leve a um aumento da atividade da mesma, que seria um interferente para as determinações potenciométricas. Neste estudo avaliou-se também, para cada uma das técnicas de solubilização e determinação os custos com equipamentos, reagentes, a capacitação necessária ao analista e o tempo total de análise. As estimativas feitas principalmente com base na experiência adquirida ao longo deste trabalho, estão sintetizadas nos

gráficos 1 e 2. Para cada item avaliado atribui-se valores de acordo como os critérios mostrados na tabela 11.

Tabela 11 - Fatores Avaliados para a Determinação do Custo das Análises

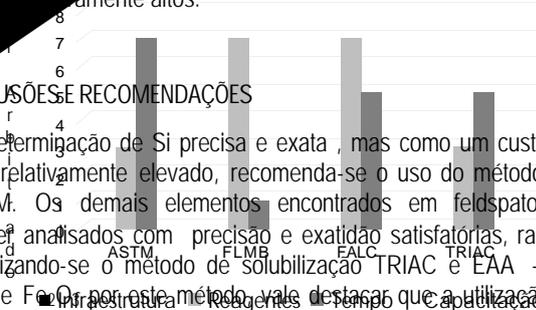
VALOR ARBITRADO	CAPACITAÇÃO*	EQUIPAMENTOS	REAGENTES	TEMPO
1	2º Grau Técnico em Química Incompleto	Até R\$ 1000,00	Até R\$ 30,00	Até 2h
2	2º Grau Técnico em Química	Até R\$ 5.000,00	Até R\$ 50,00	Até 4h
5	Graduação ou Experiência	Até R\$ 10.000,00	Até R\$ 80,00	Até 12h
7	Mestrado ou Experiência	Até R\$ 50.000,00	Até R\$ 150,00	Até 384h (4 dias)
10	Doutorado ou Experiência	Acima de R\$ 50.000,00	Acima de R\$ 150,00	Até 4032h (7 dias)



Gráfico 1 - Avaliação de Custo das Técnicas de Solubilização Utilizadas

Gráfico 1. Métodos Utilizados

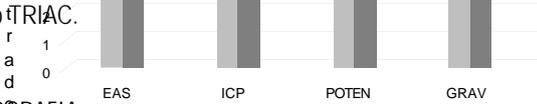
Os métodos gravimétricos possuem custos de custo elevado para as determinações de Si, mas são compensados pela rapidez (TRIAC e FLMB) e precisão (ASTM). O método FALC possui custo intermédio e utiliza técnicas clássicas e instrumentais, mas a precisão é satisfatória. O método ASTM possui alta precisão, mas como são empregadas técnicas de determinação clássica, necessita de um tempo total de análise maior, o que leva a custos por análise relativamente altos.



5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Para a determinação de Si precisa e exata, mas como um custo e tempo de análise relativamente elevado, recomenda-se o uso do método gravimétrico da ASTM. Os demais elementos encontrados em feldspatos e bauxitas podem ser analisados com precisão e exatidão satisfatórias, rapidez e baixo custo utilizando-se o método de solubilização TRIAC e EAA - chama. Nas análises de Fe, O, por este método, vale destacar que a utilização da abertura TRIAC leva a um risco de contaminação considerável, pois o tempo de exposição da amostra é relativamente grande (aproximadamente 12h). Os

testes preliminares utilizando o método FLMB e EAA- chama são promissores. Testes exploratórios para determinação de Fe_2O_3 por este método indicam que a contaminação diminui expressivamente, já que o tempo de exposição da amostra é bem menor (10min). Com base nos resultados obtidos até o momento, os baixo custo e tempo de análise, indica-se o método FLMB para determinações semiquantitativas para SiO_2 e Al_2O_3 e determinações precisas e exatas de K_2O e Na_2O . Mas as determinações de K_2O e Na_2O só são vantajosas por este método para um pequeno número de amostras (10 amostras), pois durante a etapa de dissolução, cada amostra é tratada individualmente. Para um grande número de amostras, recomenda-se o método TRIAC.



6. BIBLIOGRAFIA

DANA, J. D. *Minerais Naturais e Sintéticos*, 1968, 12^o edição.

Annual Book of ASTM Standards, Chemical Analysis of Ceramic Whiteware Clays, Vol.15.02, ASTM, 1995, 482p.

Métodos Analíticos de Solubilização. Rio de Janeiro, DQA/CETEM/ CNPq, 1998

Método Analítico de Determinação de Alumínio por Potenciometria. Rio de Janeiro, DQA/CETEM/ CNPq, 1998.

Métodos Analíticos de Determinação de Metais por ICP- AES. Rio de Janeiro, DQA/CETEM/ CNPq, 1998

Métodos Analíticos de Determinação de Metais por EAA - chama. Rio de Janeiro, DQA/CETEM/ CNPq, 1998

SKOOG, D. A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. *Analytical Chemistry*, Forth Worth, Sounderes College Publishing, 7ed, 1996, 870p.