

**ELIMINAÇÃO DE INTERFERÊNCIAS CAUSADAS POR BORO PARA
DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM AMOSTRAS PREVIAMENTE
FUNDIDAS POR ICP OES**

**ELIMINATION OF INTERFERENCES CAUSED BY BORON FOR
ELEMENTAL DETERMINATION IN PREVIOUSLY FUSED SAMPLES
BY ICP OES**

João Victor Meirelles Leite

Aluno de Graduação de Química com Atribuição Tecnológica
5º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: dezembro de 2018 a julho de 2019

Maria Inês Couto Monteiro

Orientadora, Química, D.Sc.
mmonteiro@cetem.gov.br

Kátia Barbosa

Co-orientadora, Química
katiab@cetem.gov.br

RESUMO

A decomposição por fusão com fundentes apropriados, seguida da dissolução ácida dos compostos formados, é muito utilizada para a dissolução de amostras geológicas, que contêm fases refratárias que não são facilmente dissolvidas diretamente em ácidos. Entretanto, esse método não é regularmente usado para a análise de amostras geológicas devido ao alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (TDS) na solução final. Altos valores de TDS causam perda de sensibilidade e maior desgaste dos insumos dos espectrômetros utilizados na quantificação analítica. A seleção do fundente adequado para a fusão de uma amostra geológica, bem como a eliminação do grande excesso de fundente obtido após a fusão, são desafios para o sucesso de uma análise por via úmida. Os resultados parciais indicaram que o conhecimento da mineralogia das amostras é de fundamental importância para o entendimento das reações que ocorrem entre as amostras e os fundentes.

Palavras chave: amostras geológicas, fusão, análise espectrométrica.

ABSTRACT

The decomposition by fusion with appropriate fluxes, followed by acidic dissolution of the formed compounds, is widely used for the dissolution of geological samples, which contain refractory phases that are not easily dissolved directly in acids. However, this method is not regularly used for the analysis of geological samples due to the high content of total dissolved solids (TDS) in the final solution. High TDS values cause loss of sensitivity and greater wear of the spectrometer inputs used in the analytical quantification. The selection of the suitable flux for the fusion of a geological sample, as well as the elimination of the great excess of flux obtained after the fusion, are challenges for the success of a wet analysis. Partial results indicated that the knowledge of the mineralogy of the samples is of fundamental importance for the understanding of the reactions that occur between the samples and the fluxes.

Keywords: geological samples, fusion, spectrometric analysis.

1. INTRODUÇÃO

A caracterização química de amostras geológicas por via úmida envolve basicamente duas etapas: (i) dissolução da amostra e (ii) determinação do(s) analito(s). Atualmente, são encontrados na literatura diferentes métodos de dissolução de amostras geológicas. Os métodos clássicos de dissolução mais utilizados são: digestão ácida ou fusão. A decomposição por fusão, com fundentes apropriados, seguida de dissolução ácida dos compostos formados, é muito utilizada para amostras geológicas contendo fases refratárias que não são facilmente dissolvidas diretamente em ácidos. Entretanto, esse método não é regularmente usado para a quantificação de elementos traços em amostras geológicas devido ao alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (TDS) na solução final. A Figura 1 apresenta diferentes fundentes e suas características ácidas, básicas, oxidantes e não oxidantes.

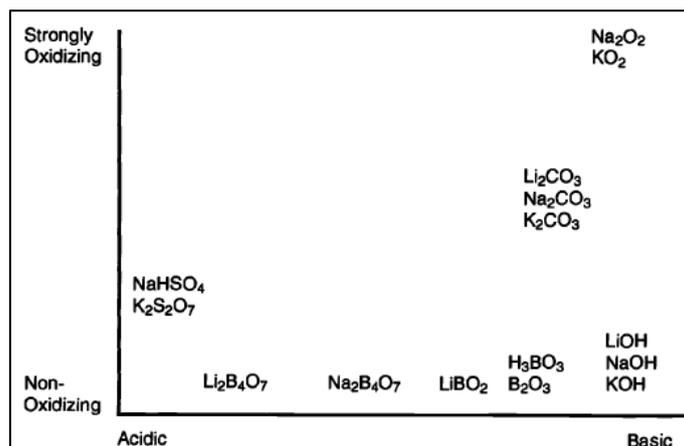
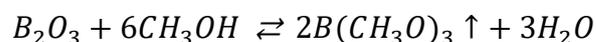
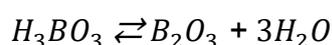


Figura 1: Fundentes e suas características (ASTM, 1996).

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma das técnicas mais utilizadas para a quantificação elementar em amostras geológicas, e apresenta uma tolerância máxima de 5% m/v de TDS (TOTLAND et al., 1992). Caso esse limite seja ultrapassado, ocorrerá diminuição da sensibilidade instrumental e maior desgaste dos insumos do equipamento. Também, a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) é muito utilizada. Apresenta a vantagem de ser menos onerosa, mas a sensibilidade analítica é menor do que aquela do ICP OES. Portanto, seu uso é recomendado para a quantificação de elementos majoritários. É mais tolerante ao TDS, porém é igualmente suscetível aos seus efeitos.

O tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) é um fundente poderoso, capaz de decompor muitos minerais refratários e, portanto, é um dos mais utilizados na via úmida. Esse fundente apresenta características ácidas, e é indicado para a fusão de amostras contendo altas concentrações de Al_2O_3 , mas é menos efetivo para amostras contendo altas concentrações de SiO_2 . Ácido bórico (H_3BO_3) é geralmente utilizado em conjunto com outros fundentes, como, por exemplo, carbonato de lítio (Li_2CO_3) (MUTSUGA et al., 2014). Quando aquecido, é convertido em B_2O_3 conferindo uma característica básica. Portanto, esse fundente é recomendado para a fusão de areias, aluminossilicatos, titanitas, óxidos naturais de alumínio e esmaltes (ASTM, 1996).

Um dos métodos utilizados para a eliminação de boro é sua volatilização como borato de metila, que pode ser realizada com adição de ácido sulfúrico e álcool, p.ex., metanol, além de aquecimento com agitação constante (NETE et al., 2010). As reações são representadas pelas seguintes Equações:



2. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo otimizar as condições experimentais para a eliminação de boro de amostras geológicas fundidas com H_3BO_3 , utilizando adição de metanol e aquecimento. O presente trabalho apresenta somente resultados parciais.

3. METODOLOGIA

3.1. Influência do Tipo de Álcool e Aquecimento na Eliminação de Boro

Experimentos utilizando somente H_3BO_3 foram realizados para selecionar o tipo de álcool e de aquecimento para a eliminação eficiente de boro. Os alcoóis testados foram: metanol e etanol. Os tipos de aquecimento testados foram: placa elétrica e combustão com chama. O procedimento consistiu em se aquecer previamente H_3BO_3 (1,0 g), contido em um cadinho de platina, em uma mufla a $1000^\circ C$ durante 5 h. Após essa etapa, boro foi eliminado sequencialmente por adições de metanol ou etanol e aquecimento em placa elétrica ou por combustão com chama até a obtenção de massa constante do fundido. O fundido foi arrefecido até a temperatura ambiente, e solubilizado com uma solução nítrica (HNO_3 10% v/v). Em seguida, a solução foi filtrada em papel de filtro 42 da Whatman, e o filtrado foi recolhido em um tubo Falcon de 50 mL. O resíduo foi lavado com a solução nítrica, e a solução de lavagem foi recolhida no mesmo tubo. O volume foi completado com a solução nítrica, e a solução final foi analisada por ICP OES para a quantificação de boro.

3.2. Avaliação de Fundentes para a Fusão de Amostras Geológicas

Ácido bórico (H_3BO_3), bem como tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$), foi testado como fundente para a dissolução de dois materiais de referência certificados (MRCs): rocha de basalto NIST SRM 688 e minério de manganês NIST SRM 25d. O procedimento de fusão consistiu em se adicionar fundente (1,0 g) à amostra (0,1 g) na proporção de 10:1, e aquecer a mistura em uma mufla a $1000^\circ C$ durante 1 h. O fundido foi tratado conforme procedimento descrito no item 3.1. A solução final foi analisada por FAAS para a quantificação de Fe, K, Mn e Mg. Esse experimento foi realizado cinco vezes ($n = 5$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Influência do Tipo de Álcool e Aquecimento na Eficiência de Eliminação de Boro

A Tabela 1 apresenta a fração mássica inicial de boro, que foi utilizado na forma de H_3BO_3 . Também apresenta a fração mássica residual de boro obtida por ICP OES, após tratamento (descrito no item 3.1) para a eliminação desse elemento. A fração mássica eliminada de boro foi calculada pela subtração entre as frações mássicas (inicial e residual) de boro.

As frações mássicas residuais de boro obtidas após a adição de metanol e etanol e combustão com chama (0,31 e 0,42%) foram menores que aquelas obtidas por aquecimento em placa elétrica (6,1 e 16,9%), respectivamente. Entretanto, o volume total (50 mL) de álcool (metanol ou etanol) utilizado até a obtenção de massa constante do resíduo, empregando combustão com chama, foi maior que aquele (20 mL) utilizado no aquecimento em placa elétrica. Considerando que a fração eliminada de boro (93,9%) obtida após a adição de metanol e aquecimento em placa elétrica é satisfatória, esses parâmetros foram eleitos para os próximos experimentos, já que o volume de metanol gasto (20 mL) foi menor.

Tabela 1: Frações mássicas de boro (n = 1).

Fração mássica de boro	Metanol		Etanol	
	Placa de aquecimento	Combustão com chama	Placa de aquecimento	Combustão com chama
Inicial (mg L ⁻¹)	6994	6994	6994	6994
Residual (%)	6,1	0,42	16,9	0,31
Eliminada (%)	93,9	99,6	83,1	99,7

4.2. Avaliação de Fundentes para a Fusão de Amostras Geológicas

A Tabela 2 apresenta as recuperações dos elementos majoritários presentes nos MRCs NIST SRM 688 e NIST SRM 25d. Recuperações entre 80 e 120% foram consideradas satisfatórias (US EPA, 2014). As recuperações da maioria dos elementos quantificados por FAAS no NIST SRM 688, após fusão com Li₂B₄O₇ ou H₃BO₃, foram satisfatórias. Potássio foi uma exceção (recuperação de 57,1%), quando foi utilizada a fusão com H₃BO₃. Esse fato ocorreu devido à dissolução incompleta da amostra. Tetraborato de lítio é um fundente ácido e funde a 845°C enquanto que B₂O₃ é um fundente básico e funde a uma temperatura menor (580°C) e, portanto, reagem diferentemente com a amostra, dependendo da sua composição mineralógica. Em relação ao NIST SEM 25d, as recuperações de Fe e K foram satisfatórias enquanto que aquelas obtidas para Mn utilizando Li₂B₄O₇ ou H₃BO₃ foram de 121 e 130%, respectivamente. As recuperações superestimadas não puderam ser explicadas. Magnésio não pode ser determinado quando foi utilizado Li₂B₄O₇. Esse fato ocorreu devido à alta instabilidade da chama. Diluições maiores para evitar esse problema foram testadas. Entretanto, o analito não foi detectado, já que a sua fração mássica era relativamente baixa (0,31 ± 0,01%, n = 5).

5. CONCLUSÕES

O conhecimento da mineralogia das amostras é de fundamental importância para o entendimento das reações de fusão de amostras geológicas contendo fases refratárias que não são facilmente dissolvidas em ácidos. Os experimentos continuam.

Tabela 2: Valores de frações de massa (%) e recuperações de elementos majoritários obtidos por FAAS após fusão de MRCs com diferentes fundentes (n = 5).

NIST SRM 688

Analito	Certificado	<i>U</i>	Li ₂ B ₄ O ₇	SD	Recuperação	H ₃ BO ₃	SD	Recuperação
Fe ₂ O ₃ *	10,35	0,04	10,9	0,2	105	10,9	0,2	105
K ₂ O	0,187	0,008	0,181	0,004	96,9	0,107	0,005	57,1
MnO	0,167	0,002	0,152	0,001	91,1	0,179	0,002	107
MgO	8,4	n.r.	8,3	0,1	98,2	8,5	0,7	101

NIST SRM 25d

Analito	Certificado	<i>U</i>	Li ₂ B ₄ O ₇	SD	Recuperação	H ₃ BO ₃	SD	Recuperação
Fe ₂ O ₃ *	3,91	0,18	3,8	0,1	96,0	3,95	0,04	101
K ₂ O	0,928	0,041	0,85	0,01	92,1	0,8	0,1	87,1
MnO	51,78	n.r.	62	2	121	67	2	130
MgO	n.r.	n.r.	n.d.	n.d.	n.d.	0,31	0,01	n.d.

*Ferro total, *U* – incerteza expandida, 95% de nível de confiança; SD – desvio padrão, n.r. – não reportado; n.d. – não determinado.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura laboratorial, ao CNPq pelo auxílio financeiro a todos os funcionários pelo auxílio e aprendizagem e às minhas orientadoras Maria Inês Couto Monteiro e Kátia Barbosa pelo acompanhamento e a oportunidade de participar na elaboração e no desenvolvimento deste projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM International Chapter 7-Miscellaneous Dissolutions, in A Manual for the Chemical Analysis of Metals, ed. T. Dulski (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1996), p. 82-92.

MUTSUGA, M.; SATO, K.; KAWAMURA, Y. Analytical methods for SiO₂ and other inorganic oxides in titanium dioxide or certain silicates for food additive specifications. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 28, p. 423-427, 2011.

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. 130-134, 2010.

TOTLAND, M.; JARVIS, I.; JARVIS, K.E. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry. **Chemical Geology**, v. 95, p. 32-62, 1992.

US EPA Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, Method 6010D, revision 4, 2014.