

Avaliação de estratégias para eliminação de boro utilizado em fusões de amostras geológicas para determinação elementar por técnicas espectrométricas

Evaluation of strategies for elimination of boron used in geological samples fusions for elemental determination by spectrometric techniques

Brenda da Silva Pissurno

Bolsista PCI, Técnica em química.

Arnaldo Alcover Neto

Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

A decomposição de amostras geológicas por meio de fusão com fundentes apropriados, seguida da dissolução ácida da massa fundida, é amplamente utilizada para digestão de amostras minerais que não são dissolvidas com facilidade diretamente em ácidos. No entanto, tal metodologia introduz grande quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD) na solução final, fator indesejável para as técnicas espectrométricas utilizadas na quantificação dos analitos. 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 B₂O₃ por meio de reações com etanol, metanol ou ácido fluorídrico. Este trabalho teve como objetivo avaliara eficácia de eliminação de boro com cada um destes agentes de amostras fundidas com tetraborato de lítio. Obteve-se, com as melhores condições de eliminação, 87% de remoção para o etanol, 80% para o ácido fluorídrico e 96% para o metanol, sendo este último o método mais eficaz identificado.

Palavras-chave: Fusão; Amostras geológicas; Etanol; Metanol; Ácido fluorídrico.

Abstract

The decomposition of geological samples by fusion with appropriate fluxes, followed by acid dissolution of the molten mass is widely used for digestion of mineral samples that are not easily dissolved directly in acids. However, this methodology introduces large amount of total dissolved solids (TDS) in the final solution, an undesirable factor for the spectrometric techniques used in the quantification of analytes. The use of lithium tetraborate as a flux is of particular interest, since one of its great advantages is the possibility of removing excess B₂O₃ through reactions with ethanol, methanol or hydrofluoric acid. This work aimed to evaluate the effectiveness of boron removal with each of these agents from samples fused with lithium tetraborate. With the best elimination conditions, 87% removal was obtained for ethanol, 80% for hydrofluoric acid and 96% for methanol, the latter being the most effective method identified.

Keywords: Fusion; Geological samples; Ethanol; Methanol; Hydrofluoric acid.

1. Introdução

A decomposição de amostras minerais por fusão com fundentes apropriados, seguida da digestão ácida, é amplamente utilizada para a dissolução de amostras geológicas cujas fases refratárias não são facilmente dissolvidas diretamente em ácidos. No entanto, 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) esse método pode ser inadequado devido ao alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) introduzido na solução final. 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 reações com etanol, metanol ou ácido fluorídrico (KRUG, ROCHA, 2016). A adição de metanol ou etanol pode promover a eliminação do boro da solução por volatilização como trimetil borato ($B(CH_3O)_3$) ou trietil borato ($B(CH_3CH_2O)_3$) (NETE *et al.*, 2010). Outra alternativa seria pela sua reação com ácido fluorídrico (HF) e volatilização como trifluoreto de boro (BF_3), porém, tanto o HF, quanto o metanol são substâncias reconhecidamente tóxicas.

2. Objetivo

Avaliar estratégias para a eliminação de boro de amostras fundidas com tetraborato de lítio utilizando etanol, metanol e ácido fluorídrico em diferentes condições para utilização das soluções preparadas em determinações elementares por técnicas espectrométricas.

3. Material e Métodos

0,15 g do material de referência certificado (MRC) DC 86318, (minério de terras raras) previamente seco a $105^\circ C$, e 0,75 g de tetraborato de lítio (Claisse) foram pesados em 21 cadinhos de platina. O conteúdo foi homogeneizado e fundido em mufla a $1000^\circ C$ por 60 minutos. O material fundido, depois de arrefecido, foi suspenso em 5,00 mL de ácido nítrico concentrado (Merck) e então evaporado até a secura em chapa de aquecimento. Em seguida, foram realizados sete experimentos em triplicata, sendo adicionados a todos eles três vezes consecutivas 15,00 mL de etanol, metanol ou ácido fluorídrico, sendo que cada adição subsequente só foi realizada após a evaporação completa do reagente na etapa anterior. O experimento 1 contou com o uso de metanol, o 2 de etanol e o 3 de ácido fluorídrico, com evaporação em chapa de aquecimento. Já os experimentos 4 e 5 trataram-se da eliminação com metanol e etanol, respectivamente, em um frasco de teflon possuindo sistema de refluxo. Por fim, os experimentos 6 e 7 tiveram como forma de eliminação a combustão do metanol e etanol, respectivamente. A massa restante nos sete experimentos foi digerida em ácido nítrico 10% (v/v) e a solução obtida foi utilizada para determinação de boro residual em ICP OES.

4. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta o percentual médio de boro eliminado para cada teste realizado.

Tabela 1. Resultados obtidos para os sete experimentos.

Experimento	Método	(%) Boro eliminado	RSD (%)
1	Metanol/Chapa	96	3,3
2	Etanol/Chapa	76	2,9
3	HF	80	13,7
4	Metanol/Refluxo	94	2,0
5	Etanol/Refluxo	84	4,0
6	Metanol/Combustão	90	5,3
7	Etanol/Combustão	74	2,7

Comparando-se os resultados observados para os experimentos 1 e 2, 4 e 5, e 6 e 7, conclui-se que a eficiência de eliminação do boro é sempre maior quando o metanol é utilizado, independentemente da forma de eliminação (chapa, refluxo e combustão), sendo a melhor forma de eliminação de boro a obtida no experimento 1 (96%), quando o boro foi eliminado por evaporação em chapa. Apesar disso, a eliminação com etanol ainda é ligeiramente superior a eficiência observada com o ácido fluorídrico, que pode ser observada comparando-se os resultados dos experimentos 3 (80%) e 5 (84%). Esse resultado é bastante promissor, tendo em vista que o HF é extremamente tóxico, ao contrário do álcool etílico. Com exceção do experimento com HF, todos os RSD foram inferiores a 10%, indicando precisão satisfatória dos experimentos realizados.

5. Conclusão

A remoção do boro nas amostras provenientes de fusão apresentou melhores resultados nos experimentos que utilizaram álcool metílico, atingindo até 96% do boro eliminado. Além disso, a eliminação com etanol ainda foi ligeiramente superior a eficiência observada com o ácido fluorídrico (84 e 80%, respectivamente). Esses resultados são bastante promissores, tendo em vista que o HF e o metanol são extremamente tóxicos, ao contrário do álcool etílico.

6. Agradecimentos

Ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, toda equipe da COAMI, especialmente a Kátia B. Alexandre e Andrey Linhares, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

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.