

# **Digestão de amostras minerais para caracterização química por técnicas espectrométricas**

## **Digestion of mineral samples for chemical characterization using spectrometric techniques**

**Guilherme Vieira Vaz**

Bolsista PCI, Químico.

**Arnaldo Alcover Neto**

Supervisor, Químico, D. Sc.

### **Resumo**

Os chamados minerais de transição energética vêm se consolidando como um nicho de mercado de elevado crescimento nos últimos anos, utilizados em diversas fontes de energia limpas e renováveis. Alavancados pela expressiva demanda energética, destacam-se os minerais portadores de lítio, representados principalmente pelo espodumênio. O lítio obtido a partir desses minerais é largamente empregado na confecção de baterias para carros elétricos e híbridos, confecção de cerâmicas e vidrarias, dentre outras aplicações. Nesse contexto, a determinação de teores de lítio em amostras geológicas, matéria prima para a obtenção do lítio, será avaliada com foco na digestão de amostras. As amostras serão decompostas por diferentes métodos, tais como: digestão ácida em frasco aberto utilizando chapa de aquecimento, fusão e/ou digestão ácida em frasco fechado utilizando forno de micro-ondas e/ou HPA-S. Nas soluções obtidas serão determinadas as concentrações dos analitos por espectrometria de absorção atômica com chama (AAS), espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Finalmente, todos os resultados serão comparados em relação à digestão e a técnicas de quantificação. Os métodos serão validados utilizando-se Materiais de Referência Certificados (MRC).

Palavras-chave: digestão; lítio; espodumênio; ICP OES; AAS.

### **Abstract**

The named energy transition minerals have been establishing themselves as a high-growth market niche in recent years, used in various clean and renewable energy sources. Driven by significant energy demand, lithium-bearing minerals stand out, mainly represented by spodumene. The lithium obtained from these minerals is widely used in the manufacture of batteries for electric and hybrid vehicles, ceramics, glassware, among other applications. In this context, the determination of lithium content in geological samples, which are raw materials for lithium extraction, will be evaluated with a focus on sample digestion. The samples will be decomposed using different methods, such as open-vessel acid digestion on a heating plate, fusion, and/or closed-vessel acid digestion using a microwave oven and/or HPA-S. Subsequently, the

concentrations of the analytes will be determined by flame atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Finally, all the results will be compared regarding digestion and quantification techniques. The methods will be validated using Certified Reference Materials (CRMs).

Key words: digestion; lithium; spodumene; ICP OES; AAS.

## 1. Introdução

O preparo de amostras é uma etapa crucial para a subsequente determinação dos elementos presentes, uma vez que as técnicas requerem os analitos na forma dissolvida/ionizada para serem mensuráveis. Idealmente, a matriz é completamente decomposta e os teores podem ser quantificados por diversas técnicas espectroscópicas como espectroscopia de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Em termos dessa instrumentação analítica, AA, ICP OES e ICP-MS, há um aumento na sensibilidade para detecção de analitos, entretanto um decréscimo na tolerância do teor de sólidos totais dissolvidos (STD), ressaltando a importância na escolha do método de preparação da amostra.

Os métodos de digestão por via úmida para análises elementares desempenham um papel fundamental nos processos analíticos e influenciam diretamente na etapa de determinação. Esses envolvem a degradação química da amostra em solução, geralmente com uma combinação de ácidos para aumento da solubilidade. Essa mistura é submetida a altas temperaturas em recipientes específicos para minimizar possíveis contaminações, volatilização de analitos e adsorção nas paredes do recipiente de digestão. Nesse contexto, é comum recorrer a sistemas fechados, como digestores de alta pressão e temperatura (HPA-S) e micro-ondas que, além de reduzirem o tempo de preparo de amostras, auxiliam na redução tanto de contaminação quanto de perda de amostra e também garantem maior eficiência dos ácidos que atuam na digestão devido à alta pressão do sistema fechado quando comparado a uma abertura de amostras em chapa de aquecimento (sistema aberto). Em relação à massa da amostra, são utilizadas menores quantidades em sistemas fechados em relação à digestão em chapa de aquecimento. Em outras palavras, digestões em sistemas fechados geram soluções com menores teores de sólidos dissolvidos, aumentando a sensibilidade no limite de quantificação dos equipamentos.

Uma combinação de ácidos pode ser adequada para matrizes inorgânicas, apresentando eficiência na decomposição de compostos orgânicos presentes e solubilização de minerais refratários. Os procedimentos de digestão que utilizam mistura de ácidos podem ser divididos em quatro tipos: decomposição total (geralmente com ácido clorídrico em conjunto com outros ácidos minerais como fluorídrico, perclórico e nítrico); ataque com ácido forte com geração de resíduo (geralmente silicatos); ataque com ácido moderado, empregando-se misturas de ácidos mais fracos e digestão parcial ou lixiviação ácida (TWYMAN, 2005).

Atualmente, o método de digestão por ácidos minerais tem sido o mais utilizado na determinação de teores em amostras minerais por ICP OES por utilizar uma alíquota adequada em volume e concentração dos analitos, permitindo a quantificação de elementos em diferentes faixas de concentração (DE FREITAS *et al.*, 2015). Entretanto, essa técnica espectrométrica sofre limitação no que diz respeito à baixa quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD) toleradas. O princípio básico dessa técnica está relacionado com a emissão espontânea de fótons a partir de íons ou átomos gerados no plasma, que são excitados por uma descarga de rádio frequência. Quando os elétrons retornam de um estado de energia excitado para um de mais baixa energia, há a liberação de fótons que são chamadas de emissões atômicas ou iônicas características, coletadas por um detector que separa para cada espécie os diferentes valores de comprimentos de onda característicos emitidos. Uma vez que a intensidade do sinal é proporcional à abundância do elemento no plasma, é possível a quantificação de cada um deles na amostra analisada (KHAN *et al.*, 2022).

Nesse trabalho, optou-se por trabalhar com minérios de lítio, por conterem um elemento, o lítio, essencial em muitas das tecnologias de energias renováveis e limpas atuais. O espodumênio, principal mineral portador de lítio, está entre os chamados minerais de transição energética. Assim como o lítio, níquel e cobalto são componentes essenciais de baterias, como as que alimentam veículos elétricos, em um mercado cada vez mais crescente. Entre 2017 e 2022, a demanda por lítio triplicou, a demanda por níquel aumentou 40% e a demanda por cobalto saltou 70% de acordo com a Agência Internacional de Energia (PNUMA, 2024).

Os minérios de lítio geralmente se apresentam em depósitos pegmatíticos, que são compostos por minerais de quartzo, feldspato e mica, eventualmente com espodumênio em teores econômicos. Existem cerca de 150 minerais portadores de lítio, entretanto apenas quatro são considerados minerais de lítio com aproveitamento econômico: a petalita, a lepidolita, a amblygonita e o espodumênio, onde este último é a principal fonte do elemento e apresenta maior importância econômica atualmente. Os teores de lítio nos depósitos de pegmatito variam de 1.25-4% Li<sub>2</sub>O (TADESSE *et al.*, 2019; BRAGA & FRANÇA, 2013).

Existem diversos métodos de digestão e quantificação de lítio em minérios com espodumênio reportados na literatura. Raza e colaboradores (2024) realizaram e compararam três tipos de lixiviação de espodumênio: (a) com água régia (mistura 3:1 de ácido clorídrico / ácido nítrico); (b) com ácido fluorídrico e (c) com ácido nítrico. Observaram que o teor de lítio (Li<sub>2</sub>O), quantificado por AAS, é maior quando utilizada água régia, com valor de 2.643% (m/m), enquanto para ácido fluorídrico e ácido nítrico foram observados os valores 2.432%(m/m) e 2.216% (m/m), respectivamente. Já a caracterização por ICP OES revelou um teor de Li<sub>2</sub>O de 2.86% (m/m). Todas as determinações são condizentes com a faixa relatada pela literatura esperada para minérios pegmatíticos.

Volpi e colaboradores (2022) desenvolveram um procedimento em digestor por micro-ondas para análise química de amostras de minério de espodumênio visando a determinação de lítio e outros metais de interesse utilizando uma mistura de ácidos composta por ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido fluorídrico

diluído e outra mistura com a mesma composição, exceto pelo HF diluído substituído por fluoreto de amônio (NH<sub>4</sub>F) por ser um reagente menos crítico/perigoso que o HF. O produto da digestão foi analisado por ICP OES, onde foi possível comprovar que ambas as misturas se mostraram efetivas para a digestão do referido minério, uma vez que todos os componentes foram quantitativamente recuperados.

## 2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é a aplicação de diferentes técnicas de digestão de amostras, seja por sistema aberto, fusão ou sistema fechado, com a utilização de equipamentos de alta pressão e temperatura, como micro-ondas e HPAS (High Pressure Asher), para gerar soluções adequadas e quantificar os menores teores possíveis de lítio e aumentar a sensibilidade das técnicas espectroscópicas utilizadas rotineiramente nos laboratórios de química da COAMI/CETEM.

## 3. Material e Métodos

Foram selecionados diferentes MRCs para amostras de minérios e concentrados de espodumênio e outros minerais portadores de lítio, que serão submetidas a um processo de abertura ácida. Os materiais de referência separados para esse trabalho teve como critério a disponibilidade em estoque na Coordenação de Análises Mineraias (COAMI). Os MRCs selecionados bem como as respectivas concentrações do elemento de interesse encontram-se na tabela abaixo:

Tabela 1. MRCs selecionados para o trabalho.

Nome / Código	[Li] mg.Kg <sup>-1</sup>
Andesite / JA-2	27.3
Granite / JG-2	42.2
Rare Earth Ore / CGL 126	37

Para a digestão das amostras serão pesados 0,5 g de material, adicionando-se uma mistura de ácidos minerais contendo 10 mL de HF e 10 gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, repetindo-se o procedimento e posteriormente evaporando em chapa de aquecimento e/ou por alta pressão e temperatura (MO e/ou HPAS). A solução resultante será então filtrada e transferida para balão volumétrico de 100 mL após resfriamento (Método Espodumênio – CETEM/RJ). As determinações das concentrações dos analitos serão realizadas por ICP OES e AAS. Padrões secundários de concentrações conhecidas serão submetidos ao mesmo procedimento para obtenção da curva analítica. O método será validado através do estudo de linearidade, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão e exatidão dos resultados, com base na utilização dos materiais de referência certificados comentados.

#### 4. Resultados e discussão

Neste relatório foram em um primeiro momento apresentados aspectos das metodologias a serem desenvolvidas e aspectos da bibliografia. Também, selecionaram-se os MRCs mais adequados para o analito de interesse (lítio) e similares em termos de composição com as amostras que serão trabalhadas, são eles: Andesite (JA-2), Granite (JG-2) e Rare Earth Ore (CGL 126). Estes serão utilizados no preparo dos métodos ácidos minerais nos sistema aberto e fechado, fusão alcalina e lixiviação para fins de familiarização com os procedimentos de rotina do laboratório de química da COAMI.

#### 5. Agradecimentos

Ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, e aos demais profissionais da Coordenação de Análises Minerais (COAMI) pelas orientações e ensinamentos durante a elaboração da pesquisa, ao CETEM pela infraestrutura e oportunidade em meu aperfeiçoamento profissional e ao CNPq pela concessão da bolsa PCI.

#### 6. Referências Bibliográficas

BRAGA, P.F.A.; FRANÇA, S.C.A. Lítio: Um mineral estratégico, 2013.

DE FREITAS, S.C.; MARCATTO, J.D.O.S.; SIMAS, E.S.; DOS SANTOS SILVA, T.; CONTE, C. Método de digestão por via úmida para determinação de microelementos e elementos traços por espectrometria de emissão óptica em vinhos, 2015.

FABRE, C.; BOIRON, MC.; DUBESSY, J.; CHABIRON A.; CHAROY, B.; CRESPO, TM. Advances in lithium analysis in solids by means of laser-induced breakdown spectroscopy: an exploratory study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 8, p. 1401-1407, 2002.

KHAN, S.R.; SHARMA, B.; CHAWLA, P.A.; BHATIA, R. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): a powerful analytical technique for elemental analysis. **Food Analytical Methods**, p. 1- 23, 2022.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O MEIO AMBIENTE (PNUMA). **O que são minerais de transição energética e como eles podem destravar a era da energia limpa?** ONU. Fev. 2024. Disponível em: <<https://www.unep.org/pt-br/noticias-e-reportagens/reportagem/o-que-sao-minerais-de-transicao-energetica-e-como-eles-podem#:~:text=O%20que%20são%20exatamente%20minerais,as%20que%20alimentam%20veículos%20elétricos.>> Acesso em: 11 out. 2024.

RAZA, A.; SHARIF, M.; KHAN, K.B.A.; WASEY, A.; ABBAS, Y. Comparing Leaching Efficiency of Novel Deep Eutectic Solvent with Mineral Acids: Spodumene Ore. **Mining, Metallurgy & Exploration**, p. 1-12, 2024.

TADESSE, B.; MAKUEI, F.; ALBIJANIC B.; DYER, L. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. **Minerals Engineering**, v.131, p. 170-184, 2019.

TWYMAN, R. M. Sample dissolution for elemental analysis| Wet Digestion. **Encyclopedia of analytical science**, p. 146-153, 2005.

VOLPI, M.; PIROLA, C.; ROTA, G.; NÓBREGA, J.A.; CARNAROGLIO, D. Microwave-assisted sample preparation of  $\alpha$ -spodumene: A simple procedure for analysis of a complex sample. **Minerals Engineering**, v. 187, p. 107820, 2022.