

Digestão de amostras minerais ara caracterizaçãp química por técnicas espectrométricas

Digestion of mineral samples for chemical characterization by spectrometric techniques

Mariana Mello Santos Cerveira Pereira

Bolsista PCI, Eng. Química.

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

Este trabalho apresenta resultados da caracterização de Elementos do Grupo da Platina (EGPs) nos materiais de referência certificados African Mineral Standars (AMIS) (0502, 0759 e 0771) pela técnica de espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Em geral, para que uma amostra seja analisada pela técnica de ICP-MS é necessário ou é exigido que a mesma seja convertida em uma solução representativa. O objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização química de amostras de minérios contendo os Elementos do Grupo da Platina (Rh, Pd e Pt), avaliando a eficiência dos procedimentos com materiais de referência certificados (MRC) pela técnica de ICP-MS. Recuperações entre 70% e 127% foram consideradas adequadas, devido às baixas concentrações dos elementos nos materiais analisados, tornando a análise complexa.

Palavras chaves: Material de referência certificado, ICP-MS, Grupo da platina.

Abstract

This work presents results of the characterization of Platinum Group Elements (PGEs) in African Mineral Standards (AMIS) certified reference materials (0502, 0759 and 0771) using the inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) technique. In general, for a sample to be proven by the ICP-MS technique, it is necessary or required that it be converted into a representative solution. The objective of this work was to carry out the chemical characterization of mineral samples containing Platinum Group Elements (Rh, Pd and Pt), evaluating the efficiency of the procedures with certified reference materials (MRC) using the ICP-MS technique. Recoveries between 70% and 127% were considered adequate, due to the low concentrations of the elements in the analyzed materials, making the analysis complex.

Keywords: Certified reference material, ICP-MS, Platinum group.

1. Introdução

A análise química consiste em um conjunto de técnicas utilizadas para identificação e determinação das espécies químicas em diferentes materiais. No entanto, uma análise química abrange diversas etapas que o analista deverá considerar para a realização das análises. As principais etapas são: definição do problema, escolha do método, amostragem, preparo da amostra, eliminação das interferências, calibração e medida da concentração, cálculo dos resultados, avaliação crítica e ação (KRUG, 2016).

Os Elementos do Grupo da Platina (EGPs) são representados pela platina (Pt), paládio (Pd), ósmio (Os), rutênio (Ru), ródio (Rh) e irídio (Ir). Geralmente, a determinação dos EGPs apresenta dificuldades devido a concentrações muito baixas na amostra (ng/g ou sub-ng/g), de forma que é essencial a utilização de técnicas analíticas de grande sensibilidade em sua determinação. Além disto, os EGPs também podem ocorrer distribuídos em algumas fases minerais não homogêneas dispersas nas rochas de interesse. Estes aspectos necessariamente significam que alíquotas maiores das amostras devem ser usadas para realizar a análise, e que algum método de pré-concentração para separar os EGPs de sua matriz deve ser empregado (JORGE *et al.*, 1997)

Para grande parte das técnicas analíticas, a amostra é introduzida no equipamento na forma líquida. Dessa forma é necessária etapa de extração ou decomposição das amostras sólidas. Dentre os métodos espectrométricos, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) pode ser vista como uma das principais técnicas no campo da análise elementar, tendo como vantagens a possibilidade de análise multielementar e isotópica, alta sensibilidade e uma ampla faixa dinâmica linear.

Idealmente, para garantir a qualidade dos resultados, é importante a utilização de um material de referência certificado (MRC), com uma matriz preferencialmente similar à amostra. Neste trabalho, foi realizada a caracterização química das amostras de materiais de referência African Mineral Standards (AMIS) (0502, 0759 e 0771) por meio de cinco métodos diferentes, que serão detalhados abaixo denominados Experimentos 1, 2, 3, 4 e 5. Os analitos foram quantificados por ICP-MS.

2. Objetivos

Avaliar a eficiência de cinco métodos de abertura para determinar os EGPs (Rh, Pd e Pt) nos materiais de referência AMIS (0502, 0759 e 0771), utilizando um ICP-MS modelo 7700x da Agilent.

3. Material e Métodos

Foram aplicados cinco procedimentos analíticos para digestão e extração dos metais de interesse presentes em materiais de referência certificados (MRCs).

Procedimento 1 - Digestor de alta pressão e temperatura HPA-S da Anton Paar

Neste procedimento, aproximadamente 0,1000 g de amostra previamente seca a 105°C foi medida em balança analítica em tubo de quartzo ao qual foram adicionados 4 mL de água régia (HCl: HNO₃) na proporção de 3:1 em volume e inseridos dentro de um vaso de pressão. O vaso de pressão foi fechado e

preenchido com nitrogênio até atingir uma pressão de 100 bar e submetido a uma rampa de aquecimento de 20 minutos até atingir 120°C, seguido de manutenção do patamar em 240°C por 1 hora de reação. Ao final da reação, o vaso de pressão foi resfriado e ventilado. Ao término da digestão, a solução foi transferida para um tubo falcon de 25 mL, avolumado com água deionizada e homogeneizada. As digestões e a determinação dos analitos foram realizadas em triplicata (n=3) por ICP-MS.

Procedimento 2 - Digestor de alta pressão e temperatura Micro-ondas da Anton Paar modelo Multiwave Pro

Neste procedimento, aproximadamente, 0,2500 g de amostra previamente seca a 105°C foi medida em balança analítica em vaso de teflon ao qual foram adicionados 12 mL de água régia (HCl: HNO₃) na proporção de 3:1 em volume. O vaso de reação foi fechado e colocado no rotor. O rotor preenchido, por oito vasos, foi colocado no interior do micro-ondas e submetido a uma rampa de aquecimento de 15 minutos até atingir 800°C, seguido de 90 minutos de reação. Ao término da digestão, os vasos foram resfriados por 15 min até atingirem temperatura do ambiente. Esta solução foi transferida para tubo falcon de 30 mL, avolumada com água deionizada e homogeneizada. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em duplicata (n=3) por ICP-MS.

Procedimento 3- Extração sequencial 3

Neste procedimento, aproximadamente, 1,0000 g de amostra previamente seca a 105°C, foi medida em balança analítica em erlenmeyer de 125 mL ao qual foram adicionados 15 mL de água régia (HCl: HNO₃) na proporção de 3:1 em volume, deixando o conjunto sob aquecimento em temperatura de 120°C. O erlenmeyer, coberto com um dedo frio (condensador), permaneceu sob aquecimento por 60 minutos após iniciar o refluxo. Em seguida, o conjunto foi retirado do aquecimento e resfriado naturalmente. O sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL, e o resíduo foi submetido ao mesmo procedimento. Tal etapa foi repetida por três vezes. Após a última repetição, a solução foi filtrada em papel de filtração média (8µm), e transferida para balão de 100 mL, já contendo os sobrenadantes anteriormente retirados, avolumada com água deionizada e homogeneizada. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em duplicata (n=2) por ICP-MS.

Procedimento 4 – Extração sequencial 5

Neste procedimento, aproximadamente, 1,0000 g de amostra previamente seca a 105°C, foi medida em balança analítica em erlenmeyer de 125 mL ao qual foram adicionados 15 mL de água régia (HCl: HNO₃) na proporção de 3:1 em volume, deixando o conjunto sob aquecimento em temperatura de 120°C. O erlenmeyer, coberto com um dedo frio (condensador), permaneceu sob aquecimento por 60 minutos após iniciar o refluxo. Em seguida, o conjunto foi retirado do aquecimento e resfriado naturalmente, O sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL, e o resíduo foi submetido ao mesmo procedimento. Tal etapa foi repetida por cinco vezes. Após a última repetição, a solução foi filtrada em papel de filtração média (8µm), e transferida para balão de 100 mL, já contendo os sobrenadantes anteriormente

retirados avolumada com água deionizada e homogeneizada. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em duplicata (n=2) por ICP-MS.

Procedimento 5 - Digestão na máquina de fusão elétrica da Malvern Panalytical modelo FORJ

Neste procedimento, aproximadamente, 0,2000 g de amostra e 2,0 g de peróxido de sódio foram medidos em cadinho de zircônio e fundidos na máquina de fusão elétrica a 675°C por 18 minutos. A massa fundida foi arrefecida e dissolvida com 70 mL de ácido clorídrico 10% sob aquecimento em chapa de elétrica. Após solubilização completa, a amostra foi transferida para balão de 100 mL, avolumada com água deionizada e homogeneizada. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em triplicata (n=3) por ICP-MS.

Após as análises, a exatidão do método foi avaliada por meio do cálculo das recuperações analíticas para cada MRC. A recuperação é obtida pela razão entre a média dos valores medidos e os valores de referência fornecidos nos certificados dos respectivos MRCs. Esse valor é então multiplicado por 100 para expressar a recuperação em percentual. A precisão do método foi estimada através do cálculo do desvio padrão das réplicas em relação à média dos resultados, também multiplicado por 100 para apresentar o desvio em termos percentuais (desvio padrão relativo). Recuperações entre 70% e 127% foram consideradas adequadas, devido às baixas concentrações dos elementos nos materiais analisados. Desvios padrão relativos inferiores a 10% também foram considerados satisfatórios, garantindo a consistência dos resultados.

4. Resultados e Discussão

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam as frações mássicas para os analitos Pt, Pd e Rh nos três diferentes MRCs obtidos por ICP-MS.

Tabela 1. Fração mássica dos analitos de interesse no MRC 0502 por ICP-MS. São apresentados os valores encontrados, valores certificados, recuperação média, desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%).

MRC - 0502						
Analito	Procedimento	Valor encontrado (g/t)	Valor certificado (g/t)	Recuperação (%)	Desvio padrão (%)	RSD (%)
Rh	1	0,11	-	-	0,00	3,73
	2	0,14	-	-	0,00	0,05
	3	0,12	-	-	0,00	1,82
	4	0,11	-	-	0,01	6,01
	5	0,14	-	-	0,03	19,84
Pd	1	0,95	1,01	94,33	0,01	1,11
	2	1,09	1,01	108,00	0,01	1,18
	3	0,99	1,01	97,95	0,02	1,76
	4	0,98	1,01	96,79	0,06	6,41
	5	0,94	1,01	92,67	0,00	0,33
Pt	1	0,61	0,84	72,68	0,01	2,29
	2	0,76	0,84	90,29	0,18	23,11
	3	0,33	0,84	39,37	0,04	10,74
	4	0,34	0,84	40,46	0,00	0,65
	5	LQ	0,84	-	-	-

LQ = 0,3584 ppb

Tabela 2. Fração mássica dos analitos de interesse no MRC 0759 por ICP-MS. São apresentados os valores encontrados, valores certificados, recuperação média, desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%).

MRC - 0759						
Analito	Procedimento	Valor encontrado (g/t)	Valor certificado (g/t)	Recuperação (%)	Desvio padrão (%)	RSD (%)
Rh	1	0,12	0,13	95,24	0,01	5,47
	2	0,12	0,13	96,09	0,00	0,52
	3	0,12	0,13	94,53	0,00	0,15
	4	0,11	0,13	82,39	0,01	7,44
	5	0,17	0,13	127,76	0,03	17,67
Pd	1	1,19	1,16	102,72	0,02	1,76
	2	1,22	1,16	105,43	0,01	0,99
	3	1,23	1,16	105,64	0,01	0,60
	4	1,11	1,16	95,57	0,07	5,92
	5	1,23	1,16	105,97	0,07	5,85
Pt	1	1,35	1,56	86,23	0,11	8,06
	2	1,45	1,56	92,65	0,06	4,43
	3	0,92	1,56	59,01	0,01	1,38
	4	1,03	1,56	65,91	0,03	3,02
	5	LQ	1,56	-	-	-

LQ = 0,1086 ppb

Tabela 3. Fração mássica dos analitos de interesse no MRC 0771 por ICP-MS. São apresentados os valores encontrados, valores certificados, recuperação média, desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%).

MRC - 0771						
Analito	Procedimento	Valor encontrado (g/t)	Valor certificado (g/t)	Recuperação (%)	Desvio padrão (%)	RSD (%)
Rh	1	0,28	0,35	81,33	0,01	4,82
	2	0,40	0,35	116,70	0,01	3,46
	3	0,29	0,35	83,65	0,02	6,60
	4	0,29	0,35	83,39	0,01	4,90
	5	0,44	0,35	125,44	0,02	4,11
Pd	1	1,12	1,22	91,58	0,10	9,17
	2	1,30	1,22	106,61	0,06	1,06
	3	1,18	1,22	96,63	0,10	8,37
	4	1,15	1,22	93,98	0,00	0,06
	5	1,23	1,22	101,21	0,06	5,02
Pt	1	1,48	1,93	76,87	0,06	4,24
	2	2,11	1,93	109,28	0,09	4,09
	3	0,89	1,93	45,95	0,02	1,74
	4	1,01	1,93	52,51	0,03	3,40
	5	LQ	1,93	-	-	-

LQ = 0,1086 ppb

Os resultados obtidos foram avaliados com três MRCs apenas em duplicata (n=2) para chapa elétrica e em triplicata (n=3) para micro-ondas, HPA-S e fusão, devido à complexidade do método, gastos e demanda dos reagentes. Além disso, foram testadas cinco metodologias para quantificação dos platinídeos indicados nas tabelas.

Em relação aos métodos de abertura realizados, os cinco procedimentos foram considerados satisfatórios para os MRCs analisados. Os elementos Rh e Pd apresentando boa repetibilidade entre as réplicas (0,00 a 0,07%), assim como boa recuperação dos MRCs (81,33 a 127,76%), com exceção do MRC 0759 para o elemento Rh apresentando um valor alto de desvio padrão relativo (17,67%).

Para a Pt, apenas os procedimentos 1 e 2 foram considerados satisfatórios para os MRCs analisados, apresentando boa repetibilidade entre as réplicas (0,01 a 0,11%), assim como boa recuperação (72,68 a 109,28

%). Os procedimentos 3 e 4 apresentaram recuperações insatisfatórias (39,37 a 65,91%) e o procedimento 5 apresentou valores abaixo do limite de quantificação do método. Otimizações nestes métodos são necessárias para obtenção de melhores resultados.

5. Conclusão

Em relação aos métodos de abertura realizados, foram considerados satisfatórios para os elementos Rh e Pd, apresentando boa repetibilidade entre as réplicas, assim como boa recuperação dos MRCs. Com mais estudos, os resultados para Pt deverão se aproximar mais dos valores certificados dos MRCs, testando outras variáveis do método. Os limites de quantificação, também poderão ser melhorados com o emprego de massas de amostras maiores e aperfeiçoamentos na metodologia.

A digestão de amostras em equipamentos de alta pressão e temperatura apresenta como vantagem a aplicação a todos os tipos de amostras, com tempo curto de digestão, sendo adequada à análise de traços em razão ao pequeno consumo de reagentes, ocasionando a redução de contaminações e de perdas de analitos voláteis. Por outro lado, apresenta como desvantagem a quantidade de amostra, que em geral é pequena em relação à digestão em vaso abertos.

6. Agradecimentos

Ao meu orientador Dr. Manuel Castro Carneiro, ao Andrey Linhares, Kátia B. Alexandre e Livia Gonçalves Leida Soares por suas contribuições e ajuda na elaboração do trabalho, ao Dr. Arnaldo Alcover Neto pela confiança, ao CETEM pela oportunidade em minha profissão e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

JORGE A. P. S.; ENZWEILER, J.; FIGUEIREDO, A. M. G; BRASILEIRA, S.; GEOQUIMICA, D. VI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA. Salvador/Bahia -19 a 25.10.1997 [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/005/32005634.pdf>. Acesso em: 22 out. 2024.

KRUG, F.J. Métodos de preparo de amostras para análise elementar/editado por Francisco José Krug; Fábio Rodrigo Piovezani Rocha. São Paulo: EditSBQ - Sociedade Brasileira de Química, 2016.