

COMPARAÇÃO DE MÉTODOS PARA DIGESTÃO DE AMOSTRAS DE MINÉRIOS UTILIZANDO FORNOS DE MICROONDAS

Fernanda Ribeiro da Silva

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFRJ

Isabel Cristina Sertá Fraga

Orientadora, Química, D. Sc.

Nilza Maria Miranda de Oliveira

Orientadora, Química.

RESUMO

Neste projeto foram estudadas as diferenças dos métodos de digestão entre dois fornos de microondas e o método clássico em chapa de aquecimento, para a solubilização dos metais de interesse. As digestões diferenciaram-se no tempo de duração da solubilização das amostras, na quantidade de reagentes, na segurança oferecida ao analista e nas possíveis contaminações as quais os procedimentos estão sujeitos. Tais métodos foram aplicados em amostras padrões certificadas de

minérios, visando a determinação de cobalto, cobre, chumbo, níquel e zinco pelas técnicas : espectrometria de absorção atômica com chama (EAA-chama) e voltametria de redissolução anódica (VRA). Os resultados obtidos foram avaliados quanto a sua exatidão em comparação aos valores dos padrões certificados utilizados. As metodologias empregadas serão implementadas em análises de rotina no laboratório do Departamento de Química Analítica.

1. INTRODUÇÃO

Uma das primeiras etapas de uma análise química consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado, visando a sua preparação para as determinações analíticas dos elementos desejados. Um procedimento ideal para a digestão de uma amostra, é aquele que apresenta simplicidade, rapidez, utilização de pequenos volumes de reagentes, permitindo então, a dissolução de um grande número de amostras, produzindo resultados

precisos e exatos. Sendo assim, a melhor maneira de se decompor uma amostra para a análise química, depende de sua natureza, do elemento a ser determinado, da sua concentração, do método de análise e, por último, da precisão e exatidão desejadas.¹

Para quantificar uma espécie química, em geral, requer-se uma mineralização ácida envolvendo aquecimento, a qual exige intenso trabalho, tempo e a possibilidade de constantes perdas do elemento e/ou contaminações, podendo deteriorar o ambiente, além de possuírem um elevado custo. Desta forma, o emprego de microondas como fonte de energia para a solubilização de amostras, tem sido intensivamente aplicado como uma alternativa aos procedimentos convencionais.¹

Define-se como energia microondas a faixa do espectro eletromagnético que compreende comprimentos de onda entre 0,1 a 100 cm. Esta energia é uma radiação eletromagnética não ionizante que provoca movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna. Devido a esse mecanismo de “stress” induzido, ocorre o aquecimento, não por fontes externas, mas sim pela interação entre as microondas e as moléculas da amostra.²

Contudo, a energia microondas não somente afeta o meio de digestão (geralmente uma mistura de ácidos minerais), mas também é absorvida pelas moléculas da amostra. Isto aumenta a energia cinética da matriz, causando aquecimento interno e polarização diferenciada, que expande, agita e rompe as camadas superficiais do material sólido, expondo superfície nova para o ataque ácido.³

Neste trabalho foram utilizados dois fornos de microondas em comparação com o método clássico de digestão ácida em chapa por aquecimento para determinações de cobalto, cobre, chumbo, níquel e zinco por duas técnicas analíticas em diferentes amostras de minérios.

O desenvolvimento deste projeto é de fundamental importância na avaliação de novos métodos para digestão de amostras de minérios com diferentes matrizes, pois com os resultados obtidos poder-se-á contribuir na rotina dos trabalhos que envolvem a preparação das amostras, proporcionando assim,

maior rapidez das análises químicas realizadas no Departamento de Química Analítica (DQA), deste Centro.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e implementar métodos de digestão através de energia microondas em comparação com o método de abertura ácida por chapa de aquecimento em minérios, para a posterior determinação de alguns metais através das técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (EAA-Chama) e Voltametria de Redissolução Anódica (VRA). Este estudo visa atender às análises químicas para o monitoramento dos processos minero-metalúrgicos e ambientais em andamento neste Centro, e também as do Programa Interlaboratorial “Proficiency Testing Program for Mineral Analysis Laboratories” do CANMET (Canada Center for Mineral and Energy Technology) – Canadá.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram digeridas pelos microondas Qwave 3000 (Questron Corporation), acoplado com um computador 486 e Microdigest 3.6 (Prolabo) acoplado com o sistema de bomba PS 34 A e do lavador de gases ASPIVAP2. Sendo os metais determinados pelo espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian AA-6) e pelo analisador polarográfico 646 VA Processor com multieletrodo 647 Stand (Metrohm).

3.1. Digestão Ácida por Chapa de Aquecimento

Pesou-se 1,0 g \pm 0,1 mg de amostra seca a 110°C durante 1 hora em estufa, passando-a para becher de teflon. Adicionou-se 12mL de ácido clorídrico (HCl), 4mL de ácido nítrico (HNO₃), 10mL de ácido fluorídrico (HF) e 2 mL de ácido perclórico (HClO₄), todos concentrados. As determinações dos metais foram realizadas pelas técnicas citadas anteriormente, conforme mostrado na Figura 1. O tempo de digestão gasto para a solubilização das amostras foi de 16 horas.

3.2. Digestão pelo Microondas Qwave 3000

O forno de microondas (Figura 2) possui um software específico que permite o controle de temperatura e pressão durante o processo de digestão⁴, sendo seus valores máximos de 200°C e 650 psi respectivamente, e potência máxima de 1000W. Ele realiza todo o processo em sistema fechado,

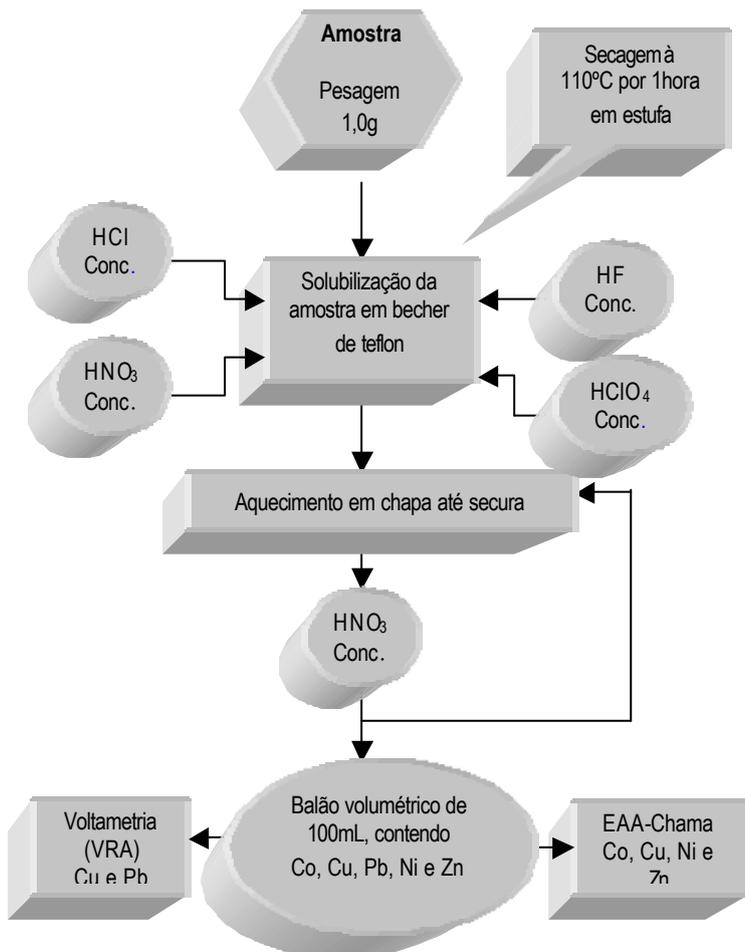


Figura 1 – Fluxograma da digestão ácida por chapa de aquecimento

implicando numa restrição dos reagentes permitidos, e em batelada de 12 amostras, contidas em 11 vasos digestores e uma no vaso sensor, onde é realizado o controle da reação. Por esses dois fatores, não é possível a digestão de matrizes diferentes, pois todas essas 12 amostras são submetidas as mesmas condições instrumentais (temperatura, pressão e potência). É muito importante citar que a digestão neste equipamento não é focalizada, sendo assim, a energia microondas não é distribuída uniformemente por todas as amostras, e também que neste sistema a adição de reagentes e nem a secura das amostras são realizadas automaticamente.



Figura 2 – Forno de microondas Qwave 3000 – Questron Corporation

O procedimento de digestão foi iniciado pesando-se 1,0 g \leftarrow 0,1 mg de amostra seca à 110°C durante 1 hora em estufa, passando-a, posteriormente, para recipiente apropriado. Adicionou-se 12mL de HCl, 4mL de HNO₃ e 10mL de HF, todos concentrados. Levou-se ao forno sobre uma potência de 500 W, temperatura e pressão inicial de 25°C e 25 psi respectivamente, durante 30 minutos. Durante a reação, a temperatura atingida foi de 141,4°C e a pressão foi de 134,8 psi. Retirou-se a amostra do forno, passando-a para becher de teflon e levando-a para a chapa de aquecimento em temperatura média, sobre placa de amianto até a secura. Adicionou-se mais 5mL de HNO₃ concentrado retomando para chapa de aquecimento, novamente até a secura. Solubilizou-se a amostra com 10mL de HNO₃ concentrado, passando-a para balão volumétrico de 100mL. O tempo de digestão necessário neste procedimento foi de 12 horas.

3.3. Digestão pelo Microondas Microdigest 3.6

Um sistema de bombas para adição de reagentes, um sistema de lavagem de gases e um microdigestor, são as partes que integram este forno de microondas⁵, demonstrado na Figura 3.

Este equipamento realiza a digestão em sistema semi-aberto, o que permite o uso de inúmeros reagentes sem o risco de ocorrer reações descontroladas, além de possibilitar a evaporação dos ácidos no próprio forno de microondas. A energia microondas utilizada é focalizada, e com a divisão deste equipamento em 3 cavidades independentes, as digestões são controladas individualmente, o que implica na realização da digestão de matrizes diferentes ao mesmo tempo. Com o sistema de bomba é permitido a adição automática de até 4 reagentes em canais diferentes proporcionando uma maior segurança ao analista. O lavador de gases, por sua vez, realiza a neutralização dos vapores ácidos de acordo com as normas da ISO 14000.⁵

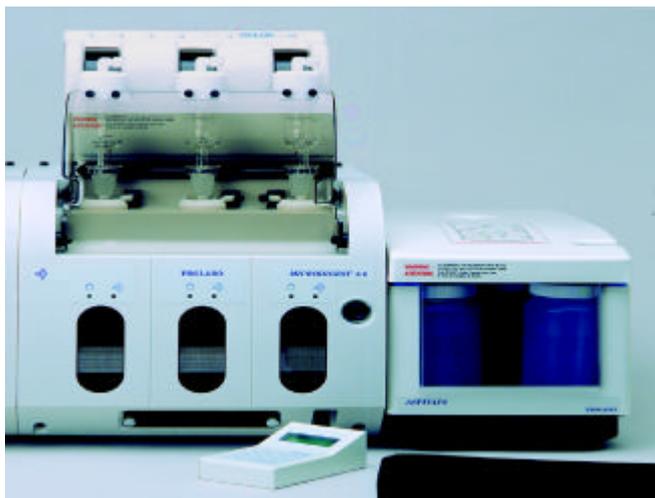


Figura 3 – Forno de Microondas Microdigest 3.6 - Prolabo

Iniciou-se o processo de digestão através da pesagem de 1,0 g \leftarrow 0,1 mg de amostra, passando-a para recipiente adequado e levando-a ao forno de

microondas, sendo esta submetida aos parâmetros instrumentais e experimentais descritos na Tabela 1.

Ao final destas etapas, a amostra foi transferida para balão volumétrico de 100 mL, sendo de 45 minutos o tempo necessário para a total solubilização da amostra.

Tabela 1 – Condições utilizadas na digestão pelo Microdigest 3.6

Passo 1 – Adição de 10 ml de HF concentrado velocidade 3				
Passo 2 – Adição de 10 ml de HCl concentrado velocidade 2				
Passo 3 – Adição de HNO ₃ concentrado e direção da amostra				
Volume	Velocidade de adição	Tempo	Temp. limite	Potência*
4mL	1	8 min	200°C	80%
Passo 4 – Secura da amostra				
Tempo	Temperatura limite	Potência		
20 min	200°C	90%		
Passo 5 – Adição de HNO ₃ concentrado levando até secura				
Volume	Velocidade de adição	Tempo	Temperatura	Potência
5mL	2	15 min	200°C	90%
Passo 6 – Retomar a amostra com HNO ₃ concentrado				
Volume	Velocidade de adição	Tempo	Temp. limite	Potência
10mL	2	2 min	200°C	15%

* Potência máxima de 250W.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os métodos estudados e comparados para digestão foram aplicados em diferentes matrizes de minérios, as quais estão descritas na Tabela 2. As mesmas foram fornecidas pelo CANMET para a participação do DQA no Programa Interlaboratorial.

O desenvolvimento e a implementação dos métodos analíticos consistiram na obtenção de resultados concordantes com o valor de uma amostra certificada (padrão)⁶. Para tal, observase pelas Tabelas 3 e 4, que a maioria dos resultados obtidos para os padrões encontram-se dentro da faixa estabelecida pelo valor certificado, implicando assim, na exatidão dos mesmos. Em relação ao teor de zinco para o Padrão 2-1 na solubilização ácida e no MOQ, em ambos procedimentos podem ter ocorrido contaminações, quando utilizaram a chapa elétrica para evaporação da amostra. Quanto ao resultado de cobalto obtido para o Padrão 5-4, o mesmo, apesar da sua precisão, não apresenta uma confiabilidade, já que o teor deste metal está abaixo do limite de detecção alcançado pela técnica EAA-Chama.

Tabela 2 – Minérios utilizados para as digestões estudadas

Amostra/ Padrão	Matriz
Amostra 1, 2, Padrão 2-4 e Padrão 5-4	Minério sulfetado de zinco-cobre
Amostra 3 e 4	Minério sulfetado de níquel
Amostra 5	Minério de zinco-ouro
Padrão 1-1	Minério sulfetado de ouro
Padrão 2-1 e Padrão 2-2	Minério de ouro, cobre-zinco
Padrão 2-5, Padrão 4-1, Padrão 5-2 e Padrão 5-3	Minério sulfetado de níquel-cobalto
Padrão 3-1	Minério de metal básico
Padrão 5-1	Minério de ouro

Tabela 3 – Resultados dos padrões analisados por EAA-Chama

Padrão	Metal (%)	Valor certificado(%) (m ← s)	Digestão		
			Ácida	MOQ	MOP
1-1	Cu	0,0193 ← 0,0022	0,0208	0,0207	0,0208
2-1	Zn	1,1261 ← 0,0413	1,1703	1,2300	1,1546
2-2	Zn	0,2582 ← 0,0151	0,2640	0,2708	0,2699
2-4	Cu	0,1082 ← 0,0087	0,1118	0,1117	0,1076
2-5	Ni	0,0505 ← 0,0044	0,0542	0,0541	0,0542
3-1	Cu	1,7056 ← 0,0676	1,6676	1,6754	1,6773

4-1	Zn	0,0230 ← 0,0030	0,0231	0,0231	0,0231
5-2	Co	0,0252 ← 0,0027	0,0268	0,0278	0,0267
	Ni	0,5161 ← 0,0332	0,5359	0,5436	0,5353
5-3	Co	0,0374 ← 0,0029	0,0369	0,0369	0,0394
5-4	Co	0,0044 ← 0,0010	0,0077	0,0077	0,0079

MOQ – Microondas Questron; MOP – Microondas Prolabo.

Os resultados obtidos nas amostras para a determinação dos metais por EAA-Chama e por VRA (Tabelas 5 e 6), encontram-se dentro da faixa de concentração esperada, pois foram rastreados por padrões certificados, com análises realizadas em paralelo, e que resultaram em valores adequados.

Tabela 4 – Resultados dos padrões determinados por VRA

Padrão	Metal (%)	Valor certificado (%) (m ← s)	Digestão		
			Ácida	MOQ	MOP
1-1	Cu	0,0193 ← 0,0022	-	0,0193	0,0213
	Pb	0,0069 ← 0,0016	0,0057	0,0056	0,0066
2-2	Cu	1,1147 ← 0,0380	-	1,1440	1,1013
	Pb	0,0347 ← 0,0044	0,0308	0,0355	0,0321
2-4	Cu	0,1082 ← 0,0087	-	0,1029	0,1076
5-1	Pb	0,0019 ← 0,0006	0,0022	0,0020	0,0024

Tabela 5 – Resultados das amostras analisadas por EAA-Chama

Amostra	Metal (%)	Digestão		
		Ácida	MOQ	MOP
1	Co	0,0213	0,0218	0,0217
	Cu	2,2574	2,3051	2,2778
	Ni	0,172	0,1735	0,168
2	Co	0,1036	0,1069	0,1045
	Zn	0,3401	0,3385	0,3287
3	Co	0,0075	0,0079	0,0080

	Cu	0,1959	0,1979	0,1974
	Ni	0,0549	0,0528	0,0519
	Zn	0,0164	0,0166	0,0161
4	Co	0,0319	0,0319	0,0319
	Cu	1,0002	1,0076	1,0002
	Ni	0,8646	0,8801	0,8807
	Zn	0,0218	0,0213	0,0196

Verifica-se ainda, pela Tabela 6, que os resultados encontrados para as determinações de Pb e Zn por VRA apresentaram melhor repetibilidade para as concentrações mais baixas, pois esta técnica é mais adequada para as determinações que necessitam de maior sensibilidade.

Tabela 6 – Resultados das amostras determinadas por VRA

Amostra	Metal (%)	Digestão		
		Ácida	MOQ	MOP
1	Cu	-	2,3033	1,8081
	Pb	0,3493	0,4289	0,4045
3	Cu	-	0,2341	0,2536
	Pb	0,0021	0,0019	0,0017
4	Cu	-	0,9940	0,8841
	Pb	0,0086	0,0086	0,0082
5	Cu	-	0,0762	0,0644
	Pb	0,0386	0,0389	0,0306

5. CONCLUSÕES

As determinações de cobalto, cobre, chumbo, níquel e zinco realizadas por EAA-Chama para os teores mais altos, mostraram-se adequados, sendo esta técnica a mais indicada. Já nas determinações para os teores mais baixos, recomenda-se a realização destas por VRA.

As análises dos resultados encontrados para os metais estudados neste trabalho foram de grande importância na escolha do procedimento ideal, pois através destes, observamos que os três métodos de digestão foram eficazes

na produção de resultados exatos. Sendo assim, o forno de microondas Microdigest 3.6 da Prolabo é o mais indicado para a abertura dos minérios estudados, por apresentar várias vantagens em comparação com o Microondas Qwave 3000 e a chapa de aquecimento. Além de possuir digestão focalizada, implicando na distribuição homogênea da energia microondas e na utilização de matrizes diferentes, ele realiza todo o processo em sistema semi-aberto, ou seja, à pressão atmosférica, permitindo qualquer tipo de reação e, ainda a adição automática de reagentes, inclusive a de ácidos oxidantes, fornecendo então, maior proteção ao analista e evitando também possíveis contaminações. Por fim, o equipamento sugerido digere, seca e solubiliza os metais de interesse contidos nos minérios, reduzindo não só o tempo de digestão como também os reagentes usados, implicando em menor custo da análise e otimizando assim, todo o processo de digestão analítico.

BIBLIOGRAFIA

- 1 – ARRUDA, M. A. Z., SANTELLI, R. E., (1997). “Mecanização no Preparo de Amostras por Microondas: O Estado da Arte”, Química Nova, vol. 20, nº 6, p. 638-643.
- 2 – KINGSTON, H. M., JASSIE, L. B., (1998). “Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practice”, ACS, Professional Reference Book, Washington.
- 3 – VILHENA, M., (1996). “Digestores de Amostras por Microondas”, Copasa MG, p.3-5.
- 4 – QUESTRON CORPORATION, (1996). “Qwave 3000 Operation Manual”, Questron USA. Versão 0395, p. 4-25.
- 5 – PROLABO, (1999). “Marketing & Sales tools”, CD-Rom.
- 6 – SILVA, S. G. G., GÓES, M. A. C., (1999). “Validação de Métodos de Análise Química”, Relatório da VII Jornada de Iniciação Científica do CETEM - RJ.
- 7 – SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. G., (1992). “Fundamentals of Analytical Chemistry”, Saunders College Publishing, ed. 6.