

Decomposição de amostras sólidas - Determinação de sílica total por gravimetria

Iandra Santana Gomes
Bolsista Capacitação Institucional, COAM, CETEM

Arnaldo Alcover Neto
Orientador, Geoquímico, D. Sc.

Resumo

Entre as etapas analíticas, a de decomposição das amostras é a mais crítica. Em geral, é nesta etapa que se gasta mais tempo e é aquela que apresenta maior custo. Ela deve ser simples, rápida, utilizar pequenos volumes de ácidos, permitir a dissolução de um grande número de amostras e, finalmente, produzir resultados precisos e exatos. O procedimento de decomposição de uma amostra para a análise depende da sua natureza, do analito que se quer determinar, bem como da sua concentração, do método de análise e, por fim, da precisão e exatidão desejadas. Neste trabalho será apresentada a técnica para a determinação de sílica total em amostras sólidas por análise gravimétrica, e o quantitativo de aberturas realizadas no laboratório de via úmida da Coordenação de Análises Mineraias (COAM).

1. Introdução

Um procedimento analítico consiste em várias etapas importantes. A escolha de dado procedimento depende da quantidade de amostra disponível e da quantidade de analito presente. (SKOOG, 2006)

Atualmente, são encontrados na literatura diferentes métodos para a decomposição de amostras sólidas. Um dos métodos mais antigos e utilizados é a decomposição por via úmida. Geralmente, é utilizado um ácido ou uma mistura de ácidos, sob aquecimento, em frascos abertos. A decomposição por via úmida em frascos abertos apresenta como vantagem a utilização de uma grande massa de amostra. Entretanto, apresenta desvantagens tais como o risco de contaminação pelo meio externo e perda de analitos voláteis. No laboratório de via úmida da COAM são realizadas diversos tipos de aberturas de amostras sólidas, com um ou mais ácidos.

O método geralmente utilizado para a determinação da concentração de SiO_2 total em amostras sólidas é a gravimetria. Apesar de a análise gravimétrica envolver um grande número de etapas e ser demorada, ela é uma análise absoluta e precisa. Também pode ser utilizada para validar os resultados obtidos por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), principalmente quando há dificuldades em se obter materiais de referência certificados com composições semelhantes às das amostras.

Na determinação de sílica total por gravimetria, as amostras sólidas são submetidas a várias etapas, envolvendo fusão da amostra; seguida da insolubilização da sílica; medida da massa de SiO_2 contendo impurezas (M_1); volatilização do tetrafluoreto de silício; medida do resíduo contendo as impurezas (M_2) e finalmente o cálculo da SiO_2 pura contida na amostra, considerando a diferença entre M_1 e M_2 e a massa da amostra sólida.

Objetivos

Descrever o método de determinação de SiO₂ em amostras sólidas utilizando análise gravimétrica. Expor a quantidade de amostras analisadas no período de Junho/2014 a Junho/2015.

Material e Métodos

1.1. Material

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, e a água utilizada para o preparo das soluções foi deionizada em um sistema da Aquapur, modelo Permuton E.J. Krieger & Cia LTDA (Paraná, Brasil). Os reagentes Na₂CO₃, K₂CO₃ e os ácidos (HCl, HF e H₂SO₄) foram fornecidos por VETEC (Brasil). Foram utilizados: um dessecador contendo sílica gel para arrefecimento dos materiais até a temperatura ambiente; uma estufa da Nova Ética, modelo NE 0807 (Brasil) para secagem a 100°C das amostras pulverizadas; uma balança analítica da Sartorius, modelo TE 214 S, um forno mufla da Fornaço (Brasil), e uma chapa elétrica da Fisatom.

1.2. Pré-tratamento da amostra

As amostras foram secas a 100°C por 1h, e arrefecidas até a temperatura ambiente.

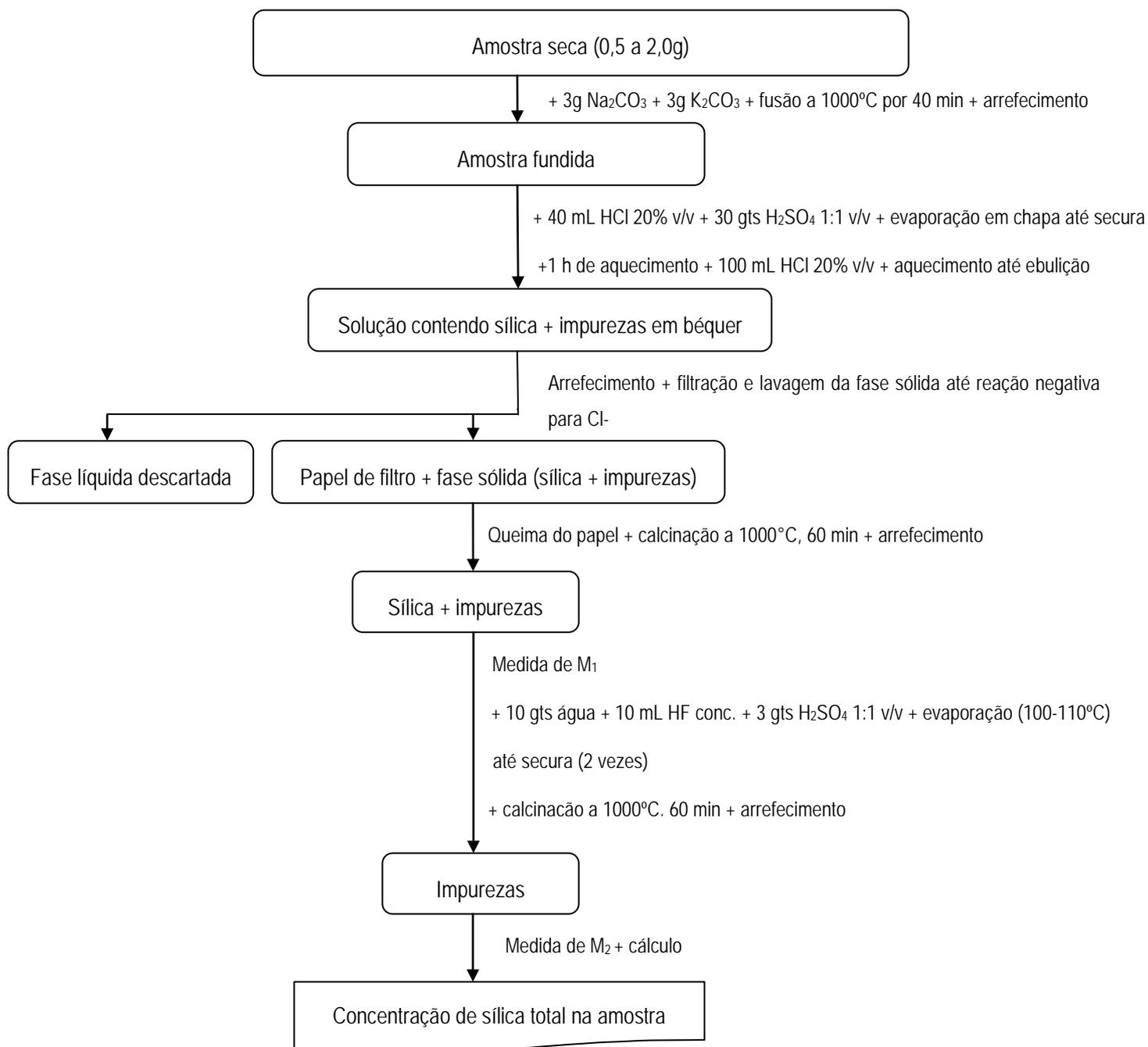
1.3. Procedimento

Uma massa de 0,5 a 2,0 g de amostra pré-tratada foi transferida para um cadinho de platina. Foi adicionada uma mistura de fundentes, contendo aproximadamente 3 g de Na₂CO₃ e 3 g de K₂CO₃. A amostra e os fundentes foram misturados utilizando um fio de platina. Em seguida, a mistura foi coberta com uma camada fina de Na₂CO₃, e o cadinho foi tampado com uma tampa de platina. O procedimento de fusão da amostra foi realizado em um forno mufla mantido a 1000°C por 40 min. Após arrefecimento até a temperatura ambiente, o cadinho foi transferido para um béquer de 400 mL, e foram adicionados 40 mL de solução de HCl 20% v/v e 30 gotas de solução de H₂SO₄ 1:1 v/v. Em seguida, o cadinho foi retirado, lavando-o com água, e a solução foi evaporada em chapa de aquecimento com temperatura branda (100 - 110 °C) até a secura, e mantida na chapa de aquecimento durante 1 h para insolubilizar a sílica. Após essa etapa, as impurezas foram diminuídas por sua solubilização com a adição de 100 mL de solução de HCl 20% v/v. A solução foi aquecida até ebulição, e em seguida, filtrada em papel de malha fechada. O filtrado foi descartado, enquanto que o sólido contendo sílica + impurezas foi lavado com água quente até que a reação para cloretos fosse negativa. Em seguida, o papel de filtro contendo a fase sólida foi transferido para um cadinho de platina, queimado em bico de Bunsen, evitando formação de chama, e logo após, calcinado a 1000 °C durante 60 min. A massa do cadinho contendo o calcinado foi medida (M₁), após seu arrefecimento até a temperatura ambiente. Foram adicionadas 10 gotas de água, 10 mL de HF concentrado e 3 gotas de solução de H₂SO₄ 1:1 v/v, e o cadinho foi aquecido em chapa com temperatura branda até a secura. Este tratamento teve como finalidade volatilizar o silício formado, e foi repetido mais uma vez para a completa volatilização desse silício. O cadinho contendo as impurezas foi aquecido em forno mufla a 1000°C por 60 min. Após arrefecimento até a temperatura ambiente, a massa do cadinho contendo

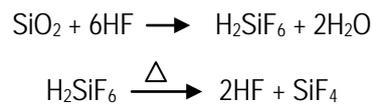
a fase sólida (impurezas) foi medida (M_2). A Figura 1 apresenta um fluxograma descrevendo as etapas do procedimento. A concentração de SiO_2 total foi calculada através da equação:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{M_1 - M_2}{m} \times 100$$

Onde: M_1 é a massa (g) do cadinho contendo SiO_2 e impurezas; M_2 é a massa (g) do cadinho contendo impurezas e m é a massa (g) da amostra pré-tratada.



Reação da sílica com ácido fluorídrico:



2. Resultados e Discussão

No período de Junho/2014 a Junho/2015 foram realizadas análises de 347 amostras sólidas no laboratório de via úmida da COAM. Sílica foi determinada em cerca de 45% das amostras.

Todas as amostras foram digeridas em duplicata. Uma amostra de referência certificada é analisada em paralelo para comparação dos resultados.

3. Conclusão

O método é trabalhoso e demorado (cerca de 2 dias), entretanto, fornece resultados fidedignos. Geralmente são obtidas recuperações entre 95 e 100 %.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Arnaldo, a Dra. Maria Inês pela ajuda na elaboração deste trabalho, a equipe da via úmida pelo apoio, ao CNPq pela bolsa concedida e ao CETEM pela oportunidade em aprimorar os meus conhecimentos.

4. Referências Bibliográficas

FURMAN, N.H., **Standard Methods of Chemical Analysis**, Vol. 1, 6th Ed., Ed. Robert E. Krieger Publishing Co., Malabar, 1975.

OHLWEILER, O.A., **Química Analítica Quantitativa**, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2ª Ed., vol. 1, 365 pp., 1976.

PEREIRA JÚNIOR, R.F., **Sumário Mineral**, DNPM/MG, 2012.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, 2006.