

DECOMPOSIÇÃO DE SILICATOS USANDO FORNO DE MICROONDAS

Geraldo R. Boaventura & Ricardo L. V. Ribeiro

Instituto de Geociências, Departamento de Geoquímica e Recursos Minerais, Universidade de Brasília - UnB.

*V Congresso Brasileiro de Geoquímica e III Congresso de Geoquímica dos países de Língua Portuguesa, Niterói/RJ, 1995.
Resumos expandidos - publicado em CDROM.*

Introdução

A seleção correta do procedimento de decomposição de amostras de material geológico é crítica para a qualidade das análises usando qualquer técnica analítica que exige amostras em solução. Um grande número de métodos de decomposição são conhecidos. Para amostras que apresentam minerais resistentes a ácidos como zircão, cromita, turmalina, cianita, etc, tem sido utilizados procedimentos de fusão ou em sistemas fechados. BOAVENTURA & RIBEIRO, 1995, fizeram uma avaliação de alguns procedimentos para decomposição de amostras com a presença de zircão, demonstrando que as fusões e o uso de decomposições ácidas em bombas de Parr (bomba de teflon), aquecidas em muflas, são bastante satisfatórias. No entanto, o procedimento é mais demorado e um número relativamente maior de amostras digeridas ao mesmo tempo se torna mais difícil. Os sistemas de digestão de amostras com microondas também tem despertado interesse em várias aplicações, inclusive para decomposição de silicatos. RANTALA & LORING, 1989, usaram água régia e HF, para decomposição de silicatos em bomba de teflon e microondas com recuperação > 97% para Al, Cr e Zn e > 93% para Si. NOETNER et alli, 1990, mostraram a eficiência da decomposição ácida em microondas de amostras geológicas e biológicas certificadas, usando espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP/MS).

A Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES) foi utilizada neste trabalho para determinação quantitativa de 15 elementos: Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Mn, Sr, Y, V, Cu, Be, Cr, Ni, Zn, Zr e Ba, em amostras de referência geoquímica - JA-3 (andesito), JB-3 (basalto) e UnB-B1 (basalto). O uso da ICP/AES para determinação de constituintes maiores e traços em silicatos já foi testado em diversos estudos (WALSH & HOWIE, 1980; BRENNER et alli, 1980; CHURCH, 1981; THOMPSON & WALSH, 1989). Os resultados das aplicações na análise de silicatos demonstrou que esta técnica é bastante eficiente, com exatidão e precisão aceitáveis para aplicações em rotina. Neste trabalho, está sendo apresentado um método rápido para a decomposição de material geológico em um sistema de digestão fechada com aquecimento em forno de microondas para a determinação de elementos maiores e traços em silicatos.

Metodologia

A metodologia do trabalho foi estabelecida para determinação de TiO_2 , Al_2O_3 , $Fe_2O_{3(T)}$, MgO , CaO e MnO , Sr, Y, Zr, Ba, Zn, Ni, Cu, Be e Cr em amostras de material geológico digerida em forno de microondas, marca SPEX, modelo CDS 7000. As leituras das amostras foram feitas em um espectrômetro de plasma marca SPECTRO, modelo SPECTROFLAME FVM03, com distância focal de 75 cm, equipado com policromadores e monocromadores, permitindo a seleção de condições ideais para vários elementos, evitando-se interferências. O instrumento foi ajustado em 1,2 kW, nebulizador meinhart com pressão de 38 psi, fluxo de argônio de $1 L min^{-1}$, consumo de amostra $1 mL min^{-1}$, fluxo de gás para resfriamento $13 L min^{-1}$ e auxiliar $0,5 L min^{-1}$. Os comprimentos de onda utilizados para determinação de cada um dos elementos estão na TABELA 01. Para seleção dos comprimentos de onda foi observado tanto a sensibilidade como a possibilidade de interferências significativas, considerando-se apenas as linhas analíticas selecionadas pelos programas de operação do instrumento utilizado.

ELEMENTO	λ (nm)	ELEMENTO	λ (nm)
Ba	233,53	Be	313,04
Cr	267,72	Al	308,21
Y	371,03	Ti	337,28
Zn	213,83	Fe	259,95
Sr	407,77	Ca	317,93
Cu	324,75	Mg	279,88
Ni	231,60	Mn	257,61
Zr	339,20		

TABELA 01 - Comprimentos de onda utilizados no ICP/AES para determinação dos elementos.

Decomposição em microondas

Em 0,2 g de amostra foram adicionados 5 mL de HF 48%, 5 mL de HCl 37% e 1 mL de HNO₃ 65%. A mistura, introduzida em recipiente de teflon, colocada em cápsula fechada de fibra de carbono, foi aquecida por 60 minutos a uma potência de 1000 W a 170°C. Após resfriar, adicionou-se 5 mL de H₃BO₃ 5% (p/v), aquecendo-se novamente por 10 minutos em 1000 W de potência a 150°C. Após resfriar, completou-se com água destilada a um volume final de 50 mL. O resíduo final se dissolve num intervalo de 24 horas.

Resultados e discussão

Os valores obtidos experimentalmente pelo procedimento proposto para as amostras de referência geoquímica JA-3 (andesito), JB-3 (basalto) e a amostra UNB-B1 (basalto) estão na TABELA 02. Os resultados demonstraram eficiência para TiO₂, Fe₂O_{3(T)}, MgO, CaO e MnO. Para os elementos-traço Sr, Y, Cu, Be e Cr estão dentro de limites esperados para avaliações onde são usados métodos e técnicas analíticas diferentes.

O resultado médio de Al₂O₃ foi de 29,79±1,69 (n=7), para a amostra UNB-B1, onde o resultado esperado seria 12,19%. A diferença observada não pode ser associada diretamente ao procedimento de decomposição, mas sim a problemas de interferências observadas na linha analítica utilizada.

Para os elementos-traço Zr, Ba, Zn e Ni os resultados também não foram compatíveis com os esperados tendo-se observado grandes variações, principalmente para Zr onde uma variação, na concentração de HF entre 1 e 10%(v/v), em solução analítica, acarretou flutuações de 23 a 30% nos resultados. Testes de interferências do HF nas linhas analíticas utilizadas foram observadas inclusive nos ensaios sem amostras, apenas com reagentes. O problema pode ser solucionado usando-se outras linhas analíticas com conseqüente redução dos limites de detecção, solução que deve ser avaliada de acordo com a concentração do elemento na amostra.

Óxido / Elemento	JA-3 (mg L ⁻¹)	JA-3* (mg L ⁻¹)	JB-3 (mg L ⁻¹)	JB-3* (mg L ⁻¹)	UNB-B1 (mg L ⁻¹)	UNB-B1** (mg L ⁻¹)
TiO ₂	0,77	0,68	1,58	1,45	4,1±0,1	4,02
Fe ₂ O _{3(T)}	6,87	6,59	11,95	11,88	15,41±0,36	15,11
MgO	3,993	3,65	5,63	5,20	5,08±0,20	4,85
CaO	6,20	6,28	9,69	9,86	8,62±0,21	8,76
MnO	0,1	0,106	0,11	0,16	0,19±0,02	0,21
Sr	270	294	362	395	488±5	498
Y	22	19	28	28	38±2	39
Cu	40	45,3	178	198	115±4	113
Be	0,5	0,7	0,45	0,74	1,6±0,11	2
Cr	49	65,5	51	60,4	62±3	53

* Valores recomendados por GOVINDARAJU, 1984 ** Valores de BOAVENTURA, 1987 e 1991 (Médias calculadas para n=7) Fe₂O_{3(T)} -Ferro total.

TABELA 02 - Concentração dos elementos e valores recomendados.

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram a eficiência e o potencial dos sistemas de digestão com microondas para decomposição de silicatos. Entre as principais vantagens devem ser destacadas a rapidez, reatores fechados, reduzida possibilidade de contaminações externas, aumento da ação sobre alguns minerais mais resistentes a ácidos e a possibilidade de aplicação para diferentes tipos de amostras. Como desvantagem pode ser salientado o custo elevado do equipamento e a presença de reagentes, utilizados na decomposição, que podem provocar interferências nas determinações de alguns elementos.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal e ao pessoal técnico do Laboratório de Geoquímica da UnB.

Referências bibliográficas

- BOAVENTURA, G. R. & RIBEIRO, R. L. V., (1995), In: XVIII Reunião Anual da SBQ, **Resumos**, QA001.
- BOAVENTURA, G.R. e HIRSON, J.R., (1987), In: Congr. Bras. Geol. 1º, **Anais**, I:321-325.
- BRENNER, I.B., WATSON, A.E., RUSSEL, G.M. and GONCALVES, M., (1980), *Chem. Geol.*, 28:321-330.
- CHURCH, S.E., (1981), *Geostandards Newsl.* 5(II):133-160.
- GOVINDARAJU, K., (1984), *Geostandards Newsl.*, Special Issue: 86.
- NOETNER, T., MAISENBACHER, P. & PUCHELT, H., (1990), *Spectroscopy*, 5(4):49-53.
- RANTALA, R. T. T. & LORING, D. H., (1989), *Anal. Chim. Acta*, 220 (1):263-267.
- THOMPSON, M. & WALSH, J.N., (1989), *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, Chapman and Hall, N.Y., 316p
- WALSH, J.N. & HOWIE, R.A., (1980), *Min. Magaz.*, 43:967-974.