



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE MARABÁ
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MINAS E MEIO AMBIENTE

Igor Giovani Santos Silva

**PROPOSTA DE IMPLANTAÇÃO DE METODOLOGIAS QUÍMICO-
ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS E
UMIDADE EM SOLOS E ARGILAS**

Marabá – PA

Fevereiro - 2013

Igor Giovanni Santos Silva

**PROPOSTA DE IMPLANTAÇÃO DE METODOLOGIAS QUÍMICO-
ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS E
UMIDADE EM SOLOS E ARGILAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente Campus de Marabá da Universidade Federal do Pará para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Minas.

Orientador: Prof.Dr. Dorsan dos Santos Moraes

Marabá-PA

Fevereiro - 2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca II da UFPA. CAMAR, Marabá, PA

Silva, Igor Giovanni Santos

Proposta de implantação de metodologias químico-analítica para determinação dos principais elementos e umidade em solos e argilas / Igor Giovanni Santos Silva; orientador, Dorsan dos Santos Moraes. — 2013.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Marabá, Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente, Marabá, 2013.

1. Solos - Análise. 2. Química analítica. 3. Solos - Umidade - Manuais, guias, etc. I. Moraes, Dorsan dos Santos, orient. II. Título.

CDD: 22. ed.: 631.42

IGOR GIOVANI SANTOS SILVA

**PROPOSTA DE IMPLANTAÇÃO DE METODOLOGIAS QUÍMICO-
ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS E
UMIDADE EM SOLOS E ARGILAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente Campus de Marabá da Universidade Federal do Pará para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Minas.

Data da Apresentação: 27 / 02 / 2013

Conceito: Bom

Banca Examinadora:

Prof. Dr.Dorsan dos Santos Moraes

Orientador

Prof.Dra. Roseane de Lima Silva

Membro I

Prof. M.Sc. Fernando KidelmarDantas de Oliveira

Membro II

“A Deus, ao meu pai, João Batista e aos meus irmãos Diego Leonardo e Helen Cristiane, dedico.”

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Prof.Dr. Dorsan dos Santos Moraes que tornou possível a realização do meu Trabalho de Conclusão de Curso.
- Ao laboratório de análises químicas do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará por ter-me gentilmente cedido sua metodologia de rotina de determinações para que pudesse realizar este trabalho.
- Aos meus amigos da turma de Engenharia de Minas 2007, pela amizade e companheirismo.
- Aos professores da Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente.

“Por método entendo aquelas regras certas e fáceis cuja rigorosa observação impede que se suponha verdadeiro o que é falso e faz com que – sem consumir esforços inúteis e aumentando gradualmente sua ciência - o espírito chegue ao verdadeiro conhecimento de todas as coisas acessíveis à inteligência humana.”

René Descartes

RESUMO

A Região Amazônica se consolidou na última década, como um importante polo mineral concentrando várias atividades de mineração, onde uma gama de diferentes minérios é extraída do solo Amazônico. Partindo dessa importante observação, este trabalho visa apresentar uma proposta de implantação de uma cartilha e/ou roteiro prático com metodologias químico-analíticas adequadas para determinação em caráter de rotina dos principais elementos e umidade presentes em solos, argilas e até mesmo em minérios. O trabalho busca abordar tanto o procedimento para preparo e padronização das soluções a serem utilizados nos passos analíticos, como a abertura das amostras, passando pelas determinações propostas e culminando com a demonstração passo a passo dos cálculos necessários a essas quantificações. Tudo objetivando apoiar os trabalhos experimentais que por ventura estejam ligados a essas determinações, gerando o suporte necessário aos variados estudos e pesquisas propostos ou em andamento nos diversos cursos ligados as ciências da terra hoje implantados no Campus Universitário de Marabá.

Palavras-chave: Metodologias, solos, análises-químicas.

ABSTRACT

The Amazon region has been consolidated in the last decade, as a giant pole concentrating various mineral mining, where a range of different ores are extracted from the Amazonian soil. Based on this important observation, this work aims to present a proposal for implementation of a primer and/or practical roadmap with chemical-analytical methods more suitable for routine determination of the main character elements and moisture in soils, clays and even ores. The manuscript seeks to address both the procedure for preparation and standardization of solutions for use in analytic spaces, such as the opening of the samples, through the proposed determinations and culminating with a step by step demonstration of the calculations needed for the measurements. Everything aiming to support experimental work that may eventually be linked to these determinations, generating the necessary support to the various studies and researches proposed or underway in several courses related to earth sciences at the University Campus today deployed in Marabá.

Keywords: methodologies, soil, chemical-analysis

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

mL	mililitro
g	grama
M	molaridade
°C	graus Celsius
N	normalidade
mm	milímetro
m	massa
V	volume
L	litro
pH	potencial hidrogeniônico
<i>f</i>	fator de correção
C	concentração da solução
mg	miligrama
fd	fator de diluição da amostra
cm	centímetro
nm	nanômetro
ppm	partes por milhão
A	absorvância
mesh	polegada por centímetro quadrado
λ	comprimento de onda

1. INTRODUÇÃO

O solo é o resultado de transformações físicas e químicas, além de atividades orgânicas, sobre as rochas próximas à superfície. Dessa forma, são constituídos por milhões de partículas de diferentes composições mineralógicas e de diversos tamanhos, entre cascalhos, areias, siltes ou argilas, as quais podem estar como simples grãos ou agregados.

Em se tratando de argilas, estas são constituídas por minerais formados na crosta terrestre sob condições químicas e físicas diversas, dependendo do processo de formação, são atribuídos aos minerais constituintes características particulares que os tornam úteis ao homem, o que por sua vez se deve principalmente aos seus elementos formadores.

Os minerais são constituídos essencialmente por elementos que estão presentes na natureza em quantidades elevadas, como o Si, Al, Fe, ou em quantidades relativas, mas não menos importantes como o P e o Ti. Partindo deste princípio, o conhecimento da composição química dos minerais serve principalmente para apontar ou estabelecer seu uso industrial ou possível área de aplicação.

Assim, é de suma importância nos diversos campos ligados a exploração mineral ou que executem trabalhos ligados aos constituintes presentes em solos a necessidade de implantar metodologias que permitam determinar a composição química dos diversos minerais presentes nessa faixa da litosfera, o que pode ser realizado tanto de maneira física como química.

Nesse aspecto, a determinação química apesar de ser uma maneira mais trabalhosa e considerada por muitos antiquada, apresenta certas vantagens com respeito a física, principalmente pela facilidade de ser executada em simples laboratórios, sendo os erros admitidos causados principalmente por falha ou desconhecimento do operador, além de em muitos casos, levar a custos mais baixos que os tradicionais métodos físicos, pois não necessita de calibração e manutenção de equipamentos.

Por estas razões, este trabalho tem como objetivo propor a implantação de um roteiro prático com os métodos químicos mais adequados para determinação dos principais elementos presentes em solos e argilas, visando auxiliar os trabalhos experimentais ligados a essas determinações e dando o

suporte necessário aos diversos estudos e pesquisas propostas ou em andamento nos diversos cursos hoje implantados no Campus Universitário de Marabá, corroborando com um dos objetivos do curso que é “desenvolver programas de pesquisa de substâncias” e fortalecendo inclusive no perfil do profissional a ser formado.

Isto aponta entre outros critérios para o desempenho na área da caracterização de minérios, pois a realidade atual da profissão de Engenheiro de Minas imprime a necessidade de fornecimento e absorção de conhecimentos interdisciplinares, em diversas áreas de conhecimento, notadamente quando se irá também desenvolver projetos, ações e serviços na área ambiental.

2. OBJETIVO GERAL

Propor a implantação de metodologias químico-analíticas para determinação dos principais elementos constituintes e umidade presente em minerais e solos, servindo de material de apoio as pesquisas desenvolvidas por docentes e discentes dos diversos cursos de Engenharia e afins do Campus Universitário de Marabá.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Apresentar metodologias químico-analíticas mais adequadas para determinação de silício, alumínio, fósforo, ferro, titânio e umidade em caráter de rotina;
- Orientar o procedimento experimental passo a passo necessário a essas determinações;
- Relembrar os procedimentos para preparo das soluções especiais necessárias aos diversos procedimentos químico-analíticos;
- Mostrar de forma mais simples possível a maneira de realização dos cálculos a serem adotados para obtenção dos resultados das análises.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia abordada no presente trabalho trata-se da adoção dos métodos compilados pelo laboratório de análises químicas do Instituto de Geociência da Universidade Federal do Pará (Campus de Belém), que são cedido para diversos órgãos e até mesmo outras instituições de ensino superiores que trabalham com este tipo de identificação, e que buscam uma orientação confiável, neste tipo de procedimento, já que dos vários possíveis de serem executados, os implantados pelo laboratório tem periodicamente seus resultados confrontados com os resultados de laboratório certificado neste tipo de determinação conforme pode ser visto no anexo A, em que é apresentado os resultados de análises de uma das alunas da pós-graduação do referido instituto.

No laboratório de solos da Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente - FEMMA os métodos serão arranjos na forma de um roteiro prático com os principais ensaios destinados a determinação químico-analítica dos elementos em questão e de umidade para serem executados em caráter de rotina, visando com isso nortear o público alvo (estagiários, bolsistas e interessados) envolvido com essa atividade, e que necessitem realizar esse tipo de tarefa analítica.

O roteiro abordará desde a abertura das amostras de solo, que é o passo inicial para este tipo de análise e que visa transformar quimicamente o analito em outra forma que apresente em condições favoráveis as determinações, quer sejam por meios físicos ou químicos.

Na determinação de silício a base trata-se da diferença de massa entre o material de partida (amostra fundida) submetida ao ataque com diferentes ácidos (HCl e HF).

Na determinação de alumínio baseia-se na reação titrimétrica de complexação, que é a ligação de um agente quelante a um íon metálico.

A determinação do ferro total tem como base o espectro de absorção do complexo formado entre o íon Fe e o agente complexante "ortofenantrolina".

Na determinação do fósforo através do vanadato-molibdato de amônio o método baseia-se no espectro de absorção do complexo vanadato-molibdato de amônio.

A determinação do fósforo pelo método do azul de molibdênio é utilizada para determinar o elemento traço (0,1% ou 1.000 ppm) tem como base o espectro de absorção do complexo azul molibdênio.

A determinação do titânio baseia-se no espectro de absorção da reação do titânio com o peróxido de hidrogênio.

A determinação de umidade tem como base a diferença de massa entre o material de saída e após o mesmo ter perdido água superficial adsorvida.

A determinação de água de cristalização trata-se da diferença de massa entre o material ausente de umidade superficial e após ter sido retirado do mesmo a água presente na estrutura dos minerais constituintes do solo.

O modelo esquematizado para o roteiro pode ser acompanhado a partir da página 6 até a página 25, iniciando pela sua capa.

CAPA DA CARTILHA



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE MARABÁ
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MINAS E MEIO AMBIENTE



LAB. DE SOLOS E GEOTECNIA

ASSUNTO:

Metodologias utilizadas na determinação dos elementos principais, traços e umidade presentes em solos e argilas

SUMÁRIO

1. DECOMPOSIÇÃO DA AMOSTRA.....	8
2. DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DE SILÍCIO	9
3. DETERMINAÇÃO TITRIMÉTRICA DO ALUMÍNIO COM E.D.T.A	11
4. DETERMINAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DO FERRO TOTAL COM ORTOFENANTROLINA.....	14
5. DETERMINAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DO FÓSFORO ATRAVÉS DO COMPLEXO AMARELO VANADATO-MOLIBDATO DE AMÔNIO (ELEMENTOS MAIORES E MENORES).....	17
6.DETERMINAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DO FÓSFORO PELO MÉTODO DO AZUL DE MOLIBDÊNIO (ELEMENTOS TRAÇOS).....	19
7. DETERMINAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DO TITÂNIO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (ELEMENTOS MAIORES E MENORES)	21
8. DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DE H₂O (UMIDADE).....	23
9. DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DE H₂O (PERDA AO FOGO POR CALCINAÇÃO – Água estrutural).....	24
CONCLUSÕES	25
REFERÊNCIAS.....	26

1. DECOMPOSIÇÃO DA AMOSTRA (Abertura)

- 1.1. Secar a amostra a 110 °C por um período mínimo de 1 (uma) hora, em seguida esfria-lá em dessecador por 30 minutos;
- 1.2. Pesar aproximadamente 0,10 a 0,50g de amostra seca, com granulometria acima de 80 mesh (180µm) em cadinho de platina de 30 mL de capacidade;
- 1.3. Adicionar o fundente anidro: tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ao cadinho de 6 a 8 vezes em relação ao peso da amostra;
- 1.4. Misturar bem a amostra e o fundente, agitar o cadinho levemente até o fluxo se apresentar homogêneo;
- 1.5. Transferir o cadinho com a amostra a um forno mufla pré-aquecido (temperatura em torno de 500 °C – 600 °C), e, após atingir a temperatura de 900 °C – 1000 °C, esperar por um período que varia de 15 a 60 minutos dependendo do material geológico em análise;
- 1.6. Retirar o cadinho do forno mufla ainda rubro e colocar em um becker de 400 mL contendo 20 mL de água deionizada (choque térmico), e ter o cuidado para a água não entrar no cadinho;
- 1.7. O material (amostra + fundente) é fragmentado e lavado cuidadosamente com a água do becker; em seguida é dissolvido com ácido clorídrico 2N.

2. DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DE SILÍCIO

- 2.1. A amostra fundida é evaporada em banho de areia até secar. Umedecer com 10 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado e novamente leva-lá a secar total;
- 2.2. Adicionar a seguir 10 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado;
- 2.3. Deixar em repouso por 10 a 20 minutos (transformação dos sais em seus respectivos cloretos);
- 2.4. Lavar as paredes do becker com água deionizada até o nível de 50 ml, e aquecer em bico de Bunsen até a ebulição;
- 2.5. Decantar e filtrar em papel quantitativo (filtração lenta) direto em um balão volumétrico de capacidade conhecida, normalmente 250mL;
- 2.6. Lavar bem o becker e o resíduo com água quente e acidificada com ácido clorídrico (HCl) 1:10, por várias vezes até a completa limpeza do becker;
- 2.7. Transferir o papel de filtro para o cadinho de platina;
- 2.8. A seguir, deixar o resíduo secar em estufa a temperatura de 110 °C;
- 2.9. Calcinar o papel de filtro previamente em bico de Bunsen usando sua respectiva tampade platina, até a queima parcial do mesmo e levar ao forno mufla a temperatura de 900 °C - 1000 °C por 1 (uma) hora;
- 2.10. Deixar esfriar o cadinho no dessecador por 30 minutos;
- 2.11. Pesar o cadinho com o resíduo (sílica + impurezas) para obter com isso o peso P1 (peso do cadinho de platina + sílica + impurezas);
- 2.12. A seguir, o resíduo do cadinho é umedecido com 2 a 3 gotas de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado e, logo após, adicionar 10mL de ácido fluorídrico (HF) concentrado (40%) ao cadinho, e levar o mesmo a um banho de areia até o desprendimento de fumos brancos (vapores de SO₃);
- 2.13. Retirar o cadinho de banho de areia, deixar esfriar e adicionar novamente 10mL de ácido fluorídrico (HF) concentrado (40%); deixar evaporar até a secar total;
- 2.14. Calcinar a 900°C – 1000°C durante 1 (uma) hora, e pesar para obter o peso P2 (peso do cadinho de platina + impurezas);
- 2.15. A diferença entre os pesos P1 e P2 resultará no peso da sílica em relação à amostra original.

Cálculos:

A percentagem de sílica (SiO_2) na amostra original é dada mediante regra de três simples.

massa(g) da amostra \rightarrow 100%

P1 - P2 (g) \rightarrow % SiO_2

$$\% \text{SiO}_2 = \text{P1} - \text{P2 (g)} \times 100 / \text{massa amostra (g)}$$

Observação: do filtrado da sílica podemos determinar alguns elementos químicos que estão na forma de seus respectivos cloretos. No nosso caso particular iremos determinar a concentração dos elementos Al, Fe(total), P e Ti.

3. DETERMINAÇÃO TITRIMÉTRICA DO ALUMÍNIO COM E.D.T.A

- 3.1. Transferir no mínimo 25 mL da solução estoque (filtrado da sílica) a um becker de 250mL, adicionar ao mesmo 2 a 3 gotas de indicador azul de bromofenol (1g/litro) e agitar;
- 3.2. Colocar solução de hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH) a 25%, gota a gota, agitando manualmente até viragem para a cor azul. Adicionar a seguir 5mL de base em excesso;
- 3.3. Agitar e aquecer a solução em banho de areia por 15 minutos;
- 3.4. Filtrar em erlemayer de 250 mL a solução com o auxílio de um papel quantitativo (filtração média), lavando o becker com água deionizada. Colocar novamente 1 (uma) gota de azul de bromofenol e a seguir adicionar ácido clorídrico (HCl) concentrado, gota a gota, até a viragem para a cor amarela e mais 5 (cinco) gotas em excesso;
- 3.5. Adicionar com auxílio de uma bureta de 10mLa solução de E.D.T.A 0,05M, e a seguir solução tampão de acetado de amônio pH=4,50 até o indicador virar para a coloração azul e mais 10mL em excesso;
- 3.6. Levar a solução à ebulição por cerca de 5 (cinco) minutos no bico de Bunsen, esfriar, e posteriormente deixar por 10 a 20 minutos imerso em água com gelo;
- 3.7. Adicionar a solução, um volume de etanol (C₂H₅OH) aproximadamente igual ao da solução a ser titulada (em torno de 50mL). A seguir, adicionar 2mL do indicador ditizona (0,025% m/v), e titular com solução padrão de zinco 0,05M, variando a cor de azul até o primeiro aparecimento de uma cor rósea permanente.

Preparação das soluções:

- **Solução de azul de bromofenol (1g/litro):** pesar e triturar 0,10g do reagente azul de bromofenol (C₁₉H₁₀Br₄O₅S) e adicionar ao mesmo 2mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N. A seguir diluir com água deionizada em um balão volumétrico de 100mL.
- **Solução de Hidróxido de Potássio (25%):** dissolver 250g de hidróxido de potássio (KOH) em água deionizada em balão volumétrico de 1000mL.

- **Solução de E.D.T.A (0,05M):** Pesar exatamente 18,1625g do sal E.D.T.A, dissolver em 500mL de água deionizada quente e aferir para balão volumétrico de 1000mL.
- **Solução tampão de acetado de amônio (pH=4,50):** tomar 60mL de ácido acético glacial (C₂H₄O₂) em becker de 500mL. A seguir, adicionar ao mesmo 77g de acetado de amônio (C₂H₇NO₂), e completar com água deionizada em balão volumétrico de 1000mL.
- **Solução de ditizona (0,025%):** pesar 0,025g de ditizona (C₁₃H₁₂N₄S), e dissolver em etanol em balão volumétrico de 100mL.
- **Solução de zinco (0,05M):** pesar exatamente 14,3780g de sal ZnSO₄.7H₂O, e diluir com água deionizada para balão volumétrico de 1000mL.
- **Padronização da solução de E.D.T.A (0,05M) com solução de zinco (0,05M):** transferir 50mL de solução de E.D.T.A para um erlemayer de 500mL, e adicionar ao mesmo 5 (cinco) gotas de ácido clorídrico (HCl) concentrado. Colocar algumas gotas do indicador azul de bromofenol e então, solução tampão de acetado de amônio até o indicador virar para azul, e a seguir 10 mL em excesso. Adicionar ainda um volume de etanol igual ao da solução a ser titulada. Acrescentar 2mL de ditizona, e por fim, titular com solução padrão de zinco, passando a solução de verde-azulado até o primeiro aparecimento de uma cor rósea permanente.

Cálculos utilizados na padronização:

$$\begin{array}{lll} V_{E.D.T.A.}=50\text{mL} & C_{E.D.T.A.}=0,05\text{M} & f_{E.D.T.A.}=? \\ V_{ZnSO_4}=? & C_{ZnSO_4}=0,05\text{M} & f_{ZnSO_4}=1,0000 \end{array}$$

Como: $V \times C \times f = V' \times C' \times f'$, teremos: $V_{E.D.T.A} \times f_{E.D.T.A.} = V_{ZnSO_4}$, pois, $C_{E.D.T.A} = C_{ZnSO_4}$ e o fator da solução de ZnSO₄= 1,0000, deste modo a equação ficará reduzida à seguinte expressão.

$$f_{E.D.T.A.} = V_{ZnSO_4} / V_{E.D.T.A}$$

Determinação da concentração de alumínio (Al₂O₃) na amostra original.

Teoricamente sabemos que:

$$\begin{array}{lll} 1000\text{mL E.D.T.A} \rightarrow & \text{M} \rightarrow & 51\text{g Al}_2\text{O}_3 \\ 1000\text{mL E.D.T.A} \rightarrow & 0,05\text{M} \rightarrow & 2,55\text{g Al}_2\text{O}_3 \\ 1\text{ mL E.D.T.A} \rightarrow & 0,05\text{M} \rightarrow & 2,55\text{mg Al}_2\text{O}_3 \end{array}$$

Utilizando-se dos valores práticos, podemos mostrar que:

$$V_{\text{consumido E.D.T.A}} = (V \times C \times f)_{\text{E.D.T.A}} - (V \times C \times f)_{\text{ZnSO}_4}$$

Como: $V_{\text{E.D.T.A}} = 10\text{mL}$, $C_{\text{E.D.T.A}} = 0,05\text{M}$, $f_{\text{E.D.T.A}}$ = calculado através da padronização

V_{ZnSO_4} = volume gasto na titulação; $C_{\text{ZnSO}_4} = 0,05\text{M}$, $f_{\text{ZnSO}_4} = 1,0000$ (padrão primário)

Então, $V_{\text{consumido E.D.T.A}} = (V_{\text{E.D.T.A}} \times f_{\text{E.D.T.A}}) - V_{\text{ZnSO}_4}$

Assim, fazendo-se a equivalência dos valores teórico e prático podemos dizer que:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mL E.D.T.A.} \quad \rightarrow \quad 2,55\text{mg Al}_2\text{O}_3 \\ V_{\text{consumido E.D.T.A.}} \rightarrow \quad a \text{ mg Al}_2\text{O}_3 \end{array}$$

E por fim, teremos a concentração de Al_2O_3 na amostra original como segue:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = f_d \times a \text{ mg Al}_2\text{O}_3 \times 100 / \text{massa da amostra original (mg)}$$

Onde:

f_d = fator de diluição da amostra original.

4. DETERMINAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DO FERRO TOTAL COM ORTOFENANTROLINA

- 4.1. Tomar uma alíquota da solução estoque (filtrado da sílica) e transferir para balão volumétrico de 100 mL de capacidade (dependendo do conteúdo de ferro na amostra a ser analisada);
- 4.2. Adicionar 5 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina (10%), agitar, e deixar em repouso por 10 minutos;
- 4.3. Pipetar 10 mL de solução de citrato de sódio (10%), mais 10 mL de solução de ortofenantrolina (0,1%) e completar o volume com água deionizada;
- 4.4. Homogenizar e deixar em repouso por 1 (uma) hora;
- 4.5. Medir a absorvância da solução em cubeta de 1 cm em comprimento de onda 510 nm.

Preparação das soluções:

- **Solução de cloridrato de Hidroxilamina (10 % m/v):** dissolver 50g do reagente cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), em água deionizada e diluir em balão volumétrico de 500 mL.
- **Solução de citrato de sódio (10 % m/v):** dissolver 100g de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em água deionizada para balão volumétrico de 1000 mL.
- **Solução de orto-fenantrolina (0,1 % m/v):** dissolver 1 g de orto-fenantrolina mono-hidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) em 100 mL de água deionizada, completar a diluição com água deionizada para balão volumétrico de 1000 mL.
- **Preparação de uma solução padrão de ferro a 100 ppm (0,1mg $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$):** pesar 0,4911g de sulfato ferroso amoniacal [$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$] e transferir por meio de um funil a um balão volumétrico de 1.000 mL. Lavar bem o funil e o gargalo do frasco. Adicionar aproximadamente 300 mL de água deionizada para dissolver o sal, a seguir adicionar lentamente 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1:1, e 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado. Agitar e completar o volume com água deionizada.

Preparação da curva de calibração

A partir da solução padrão de ferro a 100 ppm construir uma curva de calibração de 0,00 até 5,00 ppm de óxido de ferro. A metodologia empregada na construção da curva de calibração é semelhante a utilização na complexação da solução amostra.

Cálculos:

Como, $V \times C = V' \times C'$, então $V \times 100 = 100 \times 1$ (para concentração de 1 ppm).

$$V = 1 \text{ mL (da solução padrão de 100 ppm)}$$

Assim, devemos tomar o volume de 1mL da solução padrão de 100 ppm, adicionar a seguir 5mL de solução de cloridrato de hidroxilamina, 10mL de solução de citrato de sódio, 10mL de solução de orto-fenantrolina e por fim, completar com água deionizada para balão volumétrico de 100mL, conforme a metodologia anteriormente citada. Para os demais padrões seguir o cálculo conforme mostrado anteriormente.

Determinação da concentração de ferro total (Fe_2O_3) na amostra original

A determinação da concentração de ferro total na alíquota analisada é efetuada por meio de uma curva de calibração obtida através de padrões de concentração conhecida. Assim teremos:

C Fe_2O_3 (ppm)	Valores em absorbância (A)			Valores médios (A)
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
1,00	0,144	0,142	0,143	0,143
2,00	0,286	0,285	0,285	0,285
3,00	0,430	0,428	0,429	0,429
4,00	0,570	0,570	0,570	0,570
5,00	0,719	0,718	0,718	0,718

Dependendo do valor médio de absorbância (A) a ser verificado através da curva de calibração, e posteriormente na amostra original.

Determinação da concentração de ferro (Fe_2O_3). Admitamos que o valor médio de absorvância da amostra foi de 0,235 (A). Utilizando-se da curva de calibração anteriormente citada podemos dizer que:

Para,

$$2,00 \text{ ppm} \rightarrow 0,285 \text{ A}$$

$$\text{Ca} \rightarrow 0,235 \text{ A}$$

$$\text{Ca} = 2,00 \times 0,235 / 0,285 = 1,65 \text{ ppm Fe}_2\text{O}$$

$$\text{Então, \%Fe}_2\text{O}_3 = \text{Ca} \times \text{fd} / 10.000 = 1,65 \times 25.000 / 10.000 = 4,12$$

Onde:

Ca= concentração de ferro total na alíquota

Fd= fator de diluição da amostra

1%= 10.000 ppm

5. DETERMINAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DO FÓSFORO ATRAVÉS DO COMPLEXO AMARELO VANADATO-MOLIBDATO DE AMÔNIO (ELEMENTOS MAIORES E MENORES)

- 5.1. Tomar uma alíquota de solução estoque (filtrado da sílica), e transferir para um balão volumétrico de 50 mL de capacidade (dependendo do conteúdo de fósforo na amostra a ser analisada);
- 5.2. Adicionar 5 mL de solução de ácido nítrico (HNO_3) 1:1, e a seguir 5 mL de solução de vanadato de amônio (NH_4VO_3) a 0,25%, e, por fim, 10 mL de solução de hepta-molibdato de amônio tetra hidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ a 5,0%;
- 5.3. Completar o volume com água deionizada, homogeneizar, esperar 30 minutos, fazer a leitura em cubeta de 1cm comprimento de onda 430nm.

Preparação das soluções

- **Solução de ácido nítrico (HNO_3) 1:1:** tomar um volume aproximado de 400 mL de água deionizada em uma proveta de 1000 mL, acrescentar lentamente 500 mL de ácido nítrico concentrado, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar com água deionizada.
- **Solução de vanadato de amônio (NH_4VO_3) 0,25%:** pesar 2,50g de vanadato de amônio, dissolver em 500 mL de água deionizada quente. Esperar esfriar, adicionar 20 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, e diluir com água deionizada para balão volumétrica de 1000mL.
- **Solução de hepta-molibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 5%:** pesar 50g de molibdato de amônio, e dissolver com água deionizada para balão volumétrico de 1000 mL.
- **Solução Padrão de Fósforo a 100 ppm (0,1 mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ml}$):** dissolver exatamente 0,1918g de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4), previamente seco a 110°C por 1 (uma) hora em água deionizada para balão volumétrico de 1000 mL.

Observação: Podemos preparar esta solução de fósforo partindo-se de um outro composto de fósforo.

Preparação da Curva de Calibração

A partir da solução padrão de fósforo a 100 ppm, construir uma curva de calibração de 0,00 até 10,00 ppm de seu óxido. A metodologia empregada na construção da curva de calibração é semelhante a utilizada na complexação da solução amostra.

Observação: A curva de calibração utilizada para a determinação da concentração de fósforo (P_2O_5) é semelhante a que utilizamos para o elemento ferro (Fe_2O_3). Portanto, da mesma maneira, determina-se a concentração do fósforo na alíquota e posteriormente a sua concentração na amostra original.

6. DETERMINAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DO FÓSFORO PELO MÉTODO DO AZUL DE MOLIBDÊNIO (ELEMENTOS TRAÇOS)

- 6.1. Transferir uma alíquota da solução estoque (filtrado da sílica) para um balão volumétrico de 50 mL de capacidade (dependendo do conteúdo de fósforo na amostra a ser analisada);
- 6.2. Adicionar a seguir 20mL de solução redutora, e completar o volume com água deionizada;
- 6.3. Homogeneizar a solução, e deixar em repouso por aproximadamente 12 horas;
- 6.4. Medir a absorvância da solução em cubeta de 1cm em comprimento de onda 830 nm, ou então cubeta de 2cm e comprimento de onda 650nm.

Preparação das soluções

- **Solução redutora:** diluir uma mistura de 125mL de ácido sulfúrico (3N), 38mL de molibdato de amônio (2%) e 60mL de ácido ascórbico (0,1M) com água deionizada para balão volumétrico de 250mL.
- **Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 3N:** tomar um volume aproximado de 500mL de água deionizada em proveta de 1000mL, acrescentar lentamente 85mL de ácido sulfúrico concentrado, deixar a solução esfriar e transferir para balão volumétrico de 1000mL. Completar com água deionizada para o volume desejado.
- **Solução de molibdato de amônio $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 2%:** dissolver 10g do reagente em água deionizada para balão volumétrico de 500mL.
- **Solução de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) 0,1M:** dissolver 1,76g do reagente em água deionizada para balão volumétrico de 100mL
- **Solução padrão de fósforo a 100 ppm (0,1mg P_2O_5 /ml):** esta solução a 100 ppm de fósforo é a mesma utilizada na determinação do fósforo através do complexo amarelo.

Preparação da curva de calibração

A partir da solução padrão de 100 ppm de fósforo, construir uma curva de 0,00 até 2,00 ppm de seu óxido. A metodologia empregada na construção

da curva de calibração é semelhante a utilizada na complexação da solução amostra.

Observação: a curva de calibração utilizada para a determinação da concentração de fósforo (P_2O_5) é semelhante a que utilizamos para o elemento ferro (Fe_2O_3). Portanto, da mesma maneira, determina-se a concentração de fósforo na alíquota e posteriormente a sua concentração na amostra original.

7. DETERMINAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DO TITÂNIO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (ELEMENTOS MAIORES E MENORES)

- 7.1. Transferir uma alíquota da solução estoque (filtrado da sílica) para balão volumétrico de 50mL de capacidade (dependendo da concentração de titânio na amostra analisada);
- 7.2. Adicionar a seguir 10mL de solução de ácido fosfórico (H_2PO_4)[2+3], e, por fim, 2mL de solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30%;
- 7.3. Diluir a solução ao volume desejado com água deionizada, homogeneizar, e após 10 minutos, medir a absorvância da solução em cubeta de 1cm em comprimento de onda 380nm, ou em cubeta de 2cm em comprimento de onda 410nm.

Preparação das soluções

- **Solução de ácido fosfórico (H_3PO_4)**: tomar um volume aproximado de 200mL de água deionizada em proveta de 500mL, acrescentar lentamente 200mL de ácido fosfórico. Transferir para balão volumétrico de 500mL e completar com água deionizada para o volume desejado.
- **Solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)30%**: esta solução a 30% já é a solução concentrada vendida comercialmente.
- **Solução padrão de titânio a 1000 ppm (1g TiO_2 /litro)**: pesar exatamente 1g de TiO_2 de grau analítico (calcinado a 900 °C) e transferir quantitativamente para um erlemayer de 250 mL. Adicionar 10g de sulfato de amônio $(NH_4)_2SO_4$ e 25mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Colocar um funil de vidro de haste curta na boca do frasco, e aquecer cuidadosamente até ebulição, enquanto se gira o frasco sobre a chama. Prosseguir o aquecimento até que todo material tenha sido completamente atacado. Deixar a solução em repouso até esfriar e transferir quantitativamente o conteúdo do frasco para balão volumétrico de 1000mL. Diluir a solução com ácido sulfúrico (H_2SO_4)N.

Observação: esta solução pode ser feita por fusão de óxido de titânio (TiO_2) com piro-sulfato de potássio ($K_2S_2O_7$) a 950°C em cadinho de platina, ou ainda, a partir de um outro composto de titânio.

Preparação da curva de calibração

A partir de uma solução padrão de 1000 ppm de óxido de titânio, construir uma curva de 0,00 até 20,00 ppm de seu óxido. A metodologia empregada na construção da curva de calibração é semelhante à utilizada na complexação da solução amostra.

Observação: a curva da calibração utilizada para a determinação da concentração de titânio (TiO_2) é semelhante a que utilizamos para a concentração de (Fe_2O_3). Portanto, da mesma maneira, determina-se a concentração de titânio na alíquota e posteriormente a sua concentração na amostra original.

8. DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DE H₂O (UMIDADE)

- 8.1. Pesar aproximadamente 0,50 a 1,00g de amostra acima de 80 mesh (180 mm) em cadinho de porcelana previamente seco em estufa a 110°C durante 1 (uma) hora;
- 8.2. Levar o cadinho e amostra a estufa a temperatura de 110°C durante 1 (uma) hora;
- 8.3. Remover o cadinho e amostra da estufa, deixar esfriar no dessecador por 30 minutos, e pesar;
- 8.4. A diferença de peso entre as duas pesagens nos dá o peso da umidade. Por regra de três simples, calcula-se a percentagem de H₂O (umidade).

Cálculos:

Temos que: P1= peso do cadinho + amostra úmida

P2= peso do cadinho + amostra sem umidade

massa amostra (g) → 100%

P1 – P2 (g) → %H₂O

$$\%H_2O = \frac{P1 - P2(g)}{\text{massa amostra}(g)} \times 100\%$$

9. DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA DE H₂O (PERDA AO FOGO POR CALCINAÇÃO – Água estrutural)

- 9.1. Pesar aproximadamente de 0,50 a 1,00g da amostra acima de 80 mesh (180 mm) previamente seca, por no mínimo 1 (uma) hora a 110°C em cadinho de porcelana, também, previamente calcinado em forno mufla a 900°C – 1000°C,
- 9.2. Levar cadinho e amostra ao forno mufla à temperatura de 900 – 1000°C durante 1 (uma) hora;
- 9.3. Remover o cadinho do forno mufla, deixar esfriar no dessecador por um período de 30 minutos e pesar;
- 9.4. A diferença de peso entre as duas pesagens dá o peso da perda ao fogo por calcinação. Mediante regra de três simples, calcula-se a percentagem de H₂O (perda ao fogo por calcinação).

Cálculos

Temos que: P1 = peso do cadinho + amostra seca

P2 = peso do cadinho + amostra calcinada

massa amostra (g) → 100%

P1 – P2(g) → %H₂O

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \text{P1} - \text{P2(g)} \times 100\% / \text{massa amostra (g)}$$

4. CONCLUSÕES

A proposta de implantação de metodologias químico-analíticas para a determinação de umidade e dos principais elementos presentes em solos, argilas e até mesmo em minérios, tudo presente em um roteiro prático abrangendo os métodos específicos é uma ideia que vem trazer aos discentes do curso de Engenharia de Minas e Meio Ambiente do CAMARé dos demais cursos que realizam atividades afins, mais uma ferramenta de trabalho para a execução de análises químicas (em caráter quantitativo) de maneira simples e de fácil realização.

Isto naturalmente deverá diminuir as dificuldades que ora vem se apresentando nos diversos trabalhos de pesquisa que estão sendo realizados de maneira deficiente devido à ausência desse tipo de caracterização, e de certa, ajudar na confirmação das hipóteses levantadas, gerando assim, mais credibilidade aos dados apresentados.

Neste contexto, a Faculdade de Engenharia de Minas e Meio Ambiente ganha também com a implantação, pois cria a possibilidade de sua aplicação em aulas experimentais das diversas disciplinas que compõem a grade curricular do curso que necessitem desse tipo de análise.

REFERÊNCIAS

BENNETT, H.; RED, R.H. Chemical Methods of Silicate Analysis. Pergamon Press, Oxford, 1971.

JEFFERY, P.G. Chemical Methods of Rock Analysis. Pergamon Press, Oxford, 1975.

MAXWELL, J.A. Rock and Mineral Analysis. New York. John Wiley. 1968.

REEVES, R.D., BROOKS, R.R. Trace Elements Analysis of Geological Materials. New York. John Wiley, 1978.

SANDELL, E.B. Colorimetric Determination of Trace Metals. New York. Interscience Publishing, 1959.

VOGEL, A. Química Analítica Quantitativa. Buenos Aires, Editorial Kapelusz, 1969.

ANEXO A



www.acmelab.com

Client: **Universidade Federal do Para**

Trav. Monte Alegre No. 1247
Bairro Jurunas
Belem - Pa 66030-370 Brazil

Submitted By: Jose Augusto Martins
Receiving Lab: Acme Analytical Laboratories (Vancouver) Ltd.
Received: March 20, 2008
Report Date: April 07, 2008
Page: 1 of 2

CERTIFICATE OF ANALYSIS

GOI08000427.1

CLIENT JOB INFORMATION

Project: GEORGIANE TITAN
Shipment ID:
P.O. Number BRANCH FILE 0850267
Number of Samples: 18

SAMPLE PREPARATION AND ANALYTICAL PROCEDURES

Method Code	Number of Samples	Code Description	Test Wgt (g)	Report Status
No Prep	18	Sorting of samples on arrival and labeling		
4A	18	LIB02/LI2B407 fusion ICP-ES analysis	0.2	Completed

SAMPLE DISPOSAL

ADDITIONAL COMMENTS

Acme does not accept responsibility for samples left at the laboratory after 90 days without prior written instructions for sample storage or return.

Invoice To: Universidade Federal do Para
Trav. Monte Alegre No. 1247
Bairro Jurunas
Belem - Pa 66030-370
Brazil

CC:



This report supersedes all previous preliminary and final reports with this file number dated prior to the date on this certificate. Signature indicates final approval; preliminary reports are unsigned and should be used for reference only. All results are considered the confidential property of the client. Acme assumes the liability for actual cost of analysis only.

CERTIFICATE OF ANALYSIS

GOI08000427.1

Method	Analyte	4A	4A	4A	4A	4A	4A	4A	4A	4A	4A	4A	4A	4A	4A	4A	4A	4A	4A	4A	
Unit		SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	MnO	Cr2O3	Ba	Ni	Sr	Zr	Y	Nb	Sc	LOI	Sum
MDL		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%
ABV 1	Rock Pulp	61.53	16.89	7.92	0.71	0.02	0.17	1.90	0.92	0.141	0.19	<0.002	522	76	75.8	245	33	24	16	9.0	99.54
AIC1	Rock Pulp	68.07	13.65	5.98	0.78	0.22	0.49	1.60	0.94	0.059	0.02	<0.002	326	77	70.6	325	28	22	13	7.5	99.39
AMB 1	Rock Pulp	67.17	13.56	6.10	0.77	0.22	0.48	1.59	0.93	0.064	0.02	0.009	327	122	70.3	339	31	19	12	8.3	99.31
ARG 1	Rock Pulp	62.79	15.62	6.63	0.83	0.12	0.36	1.85	1.00	0.070	0.03	0.004	373	88	75.7	342	36	26	15	9.9	99.27
AV 1	Rock Pulp	51.11	17.43	6.33	3.91	0.78	0.11	4.33	0.56	0.090	0.02	<0.002	529	124	78.2	128	109	19	15	14.8	99.55
COT1	Rock Pulp	62.47	15.70	6.47	0.91	0.20	0.45	1.98	1.07	0.050	0.02	<0.002	396	82	85.3	344	32	22	15	10.1	99.52
CRO1	Rock Pulp	61.26	15.82	6.50	0.80	0.07	0.07	1.31	1.08	0.063	0.06	<0.002	318	82	59.1	298	24	23	12	12.2	99.37
CRO2	Rock Pulp	67.77	12.45	5.14	0.74	0.03	0.08	1.24	0.93	0.068	0.08	0.009	256	125	47.8	385	25	20	11	10.6	99.29
CRO3	Rock Pulp	65.27	14.16	5.81	0.69	0.02	0.07	1.26	1.05	0.061	0.06	0.012	229	113	52.4	375	24	23	11	11.0	99.57
CRO4	Rock Pulp	74.70	9.75	3.98	0.51	0.02	0.07	1.05	1.09	0.061	0.09	0.012	239	117	50.5	440	29	25	9	8.1	99.56
E16	Rock Pulp	46.67	30.92	6.08	0.07	<0.01	0.02	0.24	2.10	0.077	0.01	0.046	118	177	59.9	1142	35	47	20	13.2	99.62
EG06	Rock Pulp	74.30	11.87	4.73	0.32	0.01	0.08	1.06	0.91	0.040	<0.01	<0.002	197	51	31.6	539	29	19	12	6.1	99.53
EG32	Rock Pulp	73.95	11.80	3.98	0.26	<0.01	0.08	0.78	1.05	0.037	<0.01	0.007	172	101	40.2	545	33	23	11	7.4	99.48
EG69	Rock Pulp	46.16	33.77	3.48	0.03	<0.01	0.01	0.15	1.76	0.095	<0.01	0.050	108	194	71.1	590	23	40	15	13.7	99.35
H17	Rock Pulp	56.75	18.53	8.90	0.75	0.03	0.19	2.08	0.98	0.090	0.01	0.045	376	212	78.0	203	39	25	18	11.1	99.60
H35	Rock Pulp	57.15	17.32	6.26	1.26	0.73	0.24	1.81	0.87	0.059	0.02	0.029	331	195	76.2	215	37	18	16	13.4	99.27
SMG 1	Rock Pulp	56.45	21.92	8.78	0.11	<0.01	0.02	0.40	1.12	0.061	<0.01	0.031	134	146	53.9	539	17	26	12	10.1	99.13
PPGA 1	Rock Pulp	45.90	37.00	0.82	0.01	<0.01	0.04	0.10	0.96	0.044	<0.01	0.013	34	133	23.7	808	30	27	10	14.2	99.23