

5

Aplicações do sistema In-KI/EPU

5.1

Aplicações analíticas do sistema In-KI/EPU

A disponibilidade de métodos de separação é necessária tanto para atender a demanda tecnológica por metais de pureza mais elevada, como para na química analítica, remover metais interferentes e coexistentes na matriz da amostra, visando a solucionar problemas de interferências nas medidas instrumentais de análise e/ou atingir limites de detecção mais baixos.

Considerando o resultado obtido para o sistema In-I/EPU em que não foi observada sorção para os elementos alumínio, zinco e ferro nas condições estudadas (razão 1:10) por FRX, resolveu-se avaliar o sistema In-I/EPU para razões mais elevadas (metal / In : 10^5) visando a aplicações analíticas de separação e determinação de traços de índio nestas matrizes.

5.1.1

Experimental

5.1.1.1

Equipamentos

Uma chapa de aquecimento (Corning) foi utilizada para abertura das amostras.

Um agitador mecânico VKS 100 cpm foi utilizado para agitar as soluções por processo em batelada na etapa de extração.

Uma balança analítica de 4 casas decimais (Sartorius).

Um espectrofotômetro de emissão em plasma de argônio induzido (ICP/OES) modelo Optima 3100 (Perkin Elmer) foi utilizado para determinação dos teores de índio, zinco, alumínio, ferro e estanho na fase aquosa, após reextração da espuma.

5.1.1.2 Reagentes

Água bidestilada foi utilizada no preparo das soluções e todos os reagentes usados foram de grau analítico.

Solução estoque de índio $1000,31 \text{ mg kg}^{-1}$ em meio H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução padrão de índio $10,0139 \text{ mg kg}^{-1}$ em meio H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, preparada a partir de diluição por massa da solução estoque.

Solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em etanol 50%.

Solução de iodeto de potássio $2,0 \text{ mol L}^{-1}$: Preparada a partir da dissolução de massa adequada do reagente (Carlo Erba) em água bidestilada.

Ácido ascórbico p.a. (Reagen)

Solução de NH_4OH $0,3 \text{ mol L}^{-1}$: Preparada a partir de amônia concentrada (Merck) por diluição com água bidestilada.

Zinco metálico p.a. (Nuclear)

Estanho metálico p.a. (Reagen).

Solução de sulfato férrico $0,18 \text{ mol L}^{-1}$. Preparada a partir da dissolução de massa adequada do reagente (Merck) em H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução AlNO_3 $3,7 \text{ mol L}^{-1}$. Preparada a partir da dissolução de massa adequada do reagente p.a. (Reagen).

Solução de H_2SO_4 $4,0 \text{ mol L}^{-1}$. Preparada a partir de H_2SO_4 concentrado p.a. (Merck) por diluição em água bidestilada.

Ácido clorídrico concentrado p.a. (Merck).

Ácido nítrico concentrado p.a. (Merck).

Material padrão de referência NIST- SRM 631 (Zinc Spelter Modified): preparado conforme especificação do NIST

Espuma de poliuretano (EPU): Espuma de poliuretano comercial triturada, marca Scotch-Brite da 3M do Brasil.

5.1.1.3 Procedimento Geral

Abertura das Amostras

Zinco metálico – Reagente analítico e Material de referência padrão

Cerca de 1,0000 g de amostras de zinco metálico foram pesadas em becher de vidro adicionando-se a seguir 20 mL de HNO_3 concentrado. O sistema, coberto com vidro de relógio, foi colocado em banho de areia sobre chapa de aquecimento, em temperatura branda. Após solubilização, adicionou-se 3,0 mL de H_2SO_4 4,0 mol L^{-1} e a amostra foi evaporada à secura e retomada com cerca de 10 mL de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , diretamente para frasco de extração de polipropileno.

Obs.: Em todos os experimentos com adição de índio, a massa de padrão adicionada foi previamente pesada em barquete e transferida para o frasco, antes da adição da amostra solubilizada.

Estanho metálico

Cerca de 0,5000 g de amostras de estanho metálico foram pesadas em becher de vidro, adicionando-se a seguir 20 mL de HCl concentrado. O sistema, coberto com vidro de relógio, foi colocado em banho de areia sobre chapa de aquecimento, em temperatura branda. Após solubilização (cerca de 24 horas), adicionou-se 4,0 mL de H_2SO_4 4,0 mol L^{-1} e a amostra foi evaporada à secura e retomada com cerca de 10 mL de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , diretamente para frasco de extração de polipropileno.

Ferro e Alumínio

Alíquotas de 50 mL, de uma solução de sulfato férrico 20,0 g Fe L^{-1} em meio H_2SO_4 0,05 mol L^{-1} , foram adicionadas a becher de vidro e evaporadas até cerca de 5,0 mL, sendo transferidas a seguir para frasco de extração de polipropileno.

Uma alíquota de 10 mL de solução de AlNO_3 3,7 mol L^{-1} foi adicionada diretamente ao frasco de extração.

Procedimento de Extração

As condições utilizadas para a extração foram: KI 0,8 mol L⁻¹; volume de extração 20 mL, exceto para as amostras de estanho, em que foi utilizado um volume de 40 mL; tempo de agitação de 10 minutos e massa de EPU de 0,120g. Aos frascos de extração contendo as amostras e padrões de índio, foi adicionado ácido ascórbico, antes da adição de KI, com as seguintes massas: de 5,0 a 6,0 g para as amostras de Fe e Sn e 0,5 g para Al e Zn.

Após a extração, a espuma foi separada por filtração a vácuo sobre papel de filtro circular (filtração rápida, sem cinzas). Foi utilizada solução de KI 0,8 mol L⁻¹ em meio de ácido ascórbico 0,5% para lavagem e transferência da espuma, sendo a solução descartada. A espuma foi então transferida para funil de separação cilíndrico de vidro e lavada, por agitação manual (2 minutos), com 10 mL de solução de NH₄OH 0,3 mol L⁻¹ (2 vezes), sendo novamente filtrada e separada para a reextração.

Procedimento de Reextração

O funil de separação com a espuma extraída foi tarado na balança (emborcado, isto é, apoiado na tampa de vedação), sendo então pesada a massa correspondente a 25 mL de solução de HCl 1,0 mol L⁻¹/ Etanol 50%, para a reextração. A amostra foi então agitada por 20 minutos e a solução reextraída, recuperada e pesada em becher, para evaporação em chapa de aquecimento. Após redução do volume, foi adicionado 4,0 mL de H₂SO₄ 4,0 mol L⁻¹ e a solução foi evaporada à secura. As amostras foram então solubilizadas e aferidas para uma massa de cerca de 10,0000 g com H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ ou HCl 1,0 mol L⁻¹ (Sn) para determinação dos elementos por ICP-OES.

Condições para determinação de índio e dos elementos zinco, alumínio, ferro e estanho nas amostras por ICP-OES.

Padrões mistos contendo índio com cada um dos elementos zinco, ferro, alumínio e estanho, respectivamente, foram obtidos por massa e utilizados para a determinação dos elementos por ICP- OES. Uma solução branco de calibração de H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ e de HCl 1,0 mol L⁻¹ (Sn) foi utilizada para a calibração do instrumento e obtenção da curva analítica. Os padrões mistos utilizados e os

respectivos comprimento de onda dos elementos encontram-se na tabela 5.1.1.3.1 e as condições de operação do instrumento na tabela 5.1.1.3.2

Tabela 5.1.1.3.1: Parâmetros de calibração do ICP utilizados

Curva de Calibração	Padrões Mistos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Comprimentos de Onda (nm)
In/Zn $I = 1454,3 \text{ In}(\mu\text{g g}^{-1}) - 9,8 \text{ R}=0,99987$ $I = 6049,0 \text{ Zn}(\mu\text{g g}^{-1}) + 7414,5 \text{ R}=0,9990$	In 0,2107/Zn10,3836; In 1,0010/Zn 51,8821 In 2,0044/Zn103,4114	In: 230,606 *LD _{In} : 0,03($\mu\text{g g}^{-1}$) Zn: 202,548
In/Al $I = 1447,8 \text{ In}(\mu\text{g g}^{-1}) - 6,2 \text{ R}=0,9997$ $I = 2531,7 \text{ Al}(\mu\text{g g}^{-1}) + 397,4 \text{ R}= 0,99998$	In 0,2026/Al 9,8152 In 0,9921/Al 50,0497 In 1,9530/Al 98,0582	In: 230,606 LD _{In} : 0,03($\mu\text{g g}^{-1}$) Al: 237,313
In/Fe $I = 1507,0 \text{ In}(\mu\text{g g}^{-1}) - 5,1 \text{ R}=0,99987$ $I = 44745,3 \text{ Fe}(\mu\text{g g}^{-1}) + 15846,4 \text{ R}= 0,9999$	In 0,2069/Fe5,1417 In 1,0146/Fe25,5906 In 1,9929/ Fe 60,0027	In: 230,606 LD _{In} : 0,03($\mu\text{g g}^{-1}$) Fe: 259,939
In/Sn $I = 1454,3 \text{ In}(\mu\text{g g}^{-1}) - 9,8 \text{ R}=0,99987$ $I = 724,8 \text{ Sn}(\mu\text{g g}^{-1}) + 27,3 \text{ R}= 0,9999$	In 0,2054/Sn4,7511 In 1,0014/Sn 21,4720 In 2,0040/Sn 43,7448	In: 230,606 LD _{In} : 0,03($\mu\text{g g}^{-1}$) Sn: 189,927

*LD = 3s, s = desvio-padrão da média de 10 medidas consecutivas da amostra branco de extração (1,0g do metal, sem In)

Tabela 5.1.1.3.2: Condições de operação do ICP-OES

Potência do Plasma	1300 W
Gerador de RF	40 MHz
Vista Axial – Posição (mm)	Horizontal: 0 Vertical: 15
Nebulizador	Vidro, Meinhard
Vazão do Gás (L min^{-1})	
Plasma	15
Auxiliar	0,5
Nebulizador	0,8
Taxa de aspiração (ml min^{-1})	1,0
Tempo de integração(s)	10
Número de replicatas	3

5.1.2

Resultados e Discussão

5.1.2.1

Desenvolvimento de metodologia para separação e determinação de índio em zinco metálico

A metodologia desenvolvida foi avaliada para matrizes de zinco, por adição de massa conhecida de índio (10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 400, 500 µg) às amostras de zinco metálico (1,0 g) e recuperação. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.1.2.1 abaixo.

Tabela 5.1.2.1: Determinação de índio em zinco metálico (1,0 g): Método de adição de padrão e recuperação. Fator de separação Zn/In.

In Adicionado (µg)	In Recuperado (µg)	Recuperação In (%)	Recuperação Zn (%)
0,000 (Zn 1,0 g)	-	-	0,11
10,13	9,77	96,4	0,09
21,72	20,14	92,8	0,11
31,19	31,42	100,7	0,14
41,09	41,16	100,2	0,13
50,98	51,21	100,4	0,13
100,0	106,0	106,0	0,14
200,0	201,0	100,5	0,16
400,0	413,0	103,1	0,17
500,0	517,0	103,4	0,16
Zn Adicionado (µg)	Zn Recuperado (µg)	Fator de separação Zn/ In	
1,0x10 ⁶	930	1070	
1,0x10 ⁶	1050	850	
1,0x10 ⁶	1400	720	
1,0x10 ⁶	1250	770	
1,0x10 ⁶	1250	770	
1,0x10 ⁶	1350	800	
1,0x10 ⁶	1550	630	
1,0x10 ⁶	1700	600	
1,0x10 ⁶	1600	650	

O teor de zinco na espuma após a extração e reextração diminuiu significativamente, em relação ao presente na amostra para todas as razões In/Zn utilizadas. O fator de separação alcançado foi da ordem de $7,0 \times 10^2$, tendo a metodologia apresentado eficiência para determinação de traços de índio nesta matriz. A figura 5.1.2.1 apresenta a pertinência dos resultados obtidos para razões Zn/In de $1,0 \times 10^5$ a $2,0 \times 10^3$ vezes, com ajuste linear e coeficiente angular igual a 1,0, o que demonstra a eficiência de separação da metodologia para determinação

de traços de índio em matrizes metálicas de zinco.

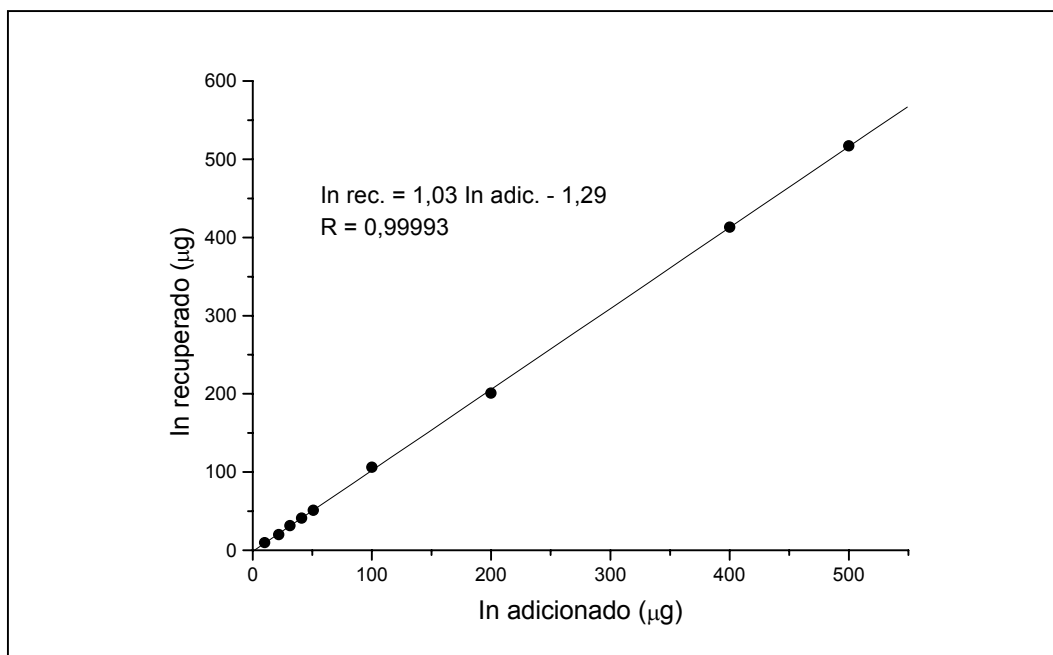


Figura 5.1.2.1: Ajuste estatístico do plot de In recuperado versus In adicionado para matriz de zinco

A eficiência de separação e reprodutibilidade da metodologia foi avaliada, relativamente, à adição de 10 μg de In a 1,0 g de zinco metálico. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.1.2.2.

Tabela 5.1.2.2: Eficiência e reprodutibilidade da metodologia de separação e determinação de índio em zinco metálico: Método de adição de padrão e recuperação

In Adicionado (μg)	In Recuperado (μg)	Recuperação (%)
10,21	9,73	95,3
10,13	9,79	96,6
10,14	9,36	92,3
10,09	9,97	98,8
10,13	9,77	96,4
Média(5)		95,9
SD		3,3
RSD(%)		3,4

O valor médio de recuperação foi de 95,9 % com uma dispersão de 3,4% (RDS), quando aplicada ao ponto mais crítico (10 μg) estudado nesse sistema. A metodologia apresentou uma reprodutibilidade compatível para a determinação analítica de traços de índio em matriz de zinco. Desse modo, a metodologia foi aplicada para determinação de índio em material de referência padrão de zinco

metálico. A tabela 5.1.2.3 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 5.1.2.3: Determinação de índio em material de referência padrão **NIST-SRM 631 (Zinc Spelter Modified :In = 0,0023 %)**

Massa de SRM (g)	In Encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
1,0021	19,28
1,0043	19,57
1,0124	19,47
1,0050	19,03
1,0010	23,04
1,0346	20,73
1,0369	18,41
1,0040	19,56
Média(8)	19,9
SD	1,2
RSD(%)	6,0

O resultado encontrado está dentro dos limites de 18,7 a 21,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ para um intervalo de confiança de 95%. O valor de referência certificado é de 23 $\mu\text{g g}^{-1}$, entretanto, o intervalo de confiança para métodos destrutivos não foi apresentado pelo NIST. A metodologia foi considerada adequada para a determinação de índio em amostras dessa natureza.

5.1.2.2**Avaliação do sistema In-I/EPU para a separação e determinação de traços de índio de matrizes de alumínio por ICP/OES.**

Para verificar a eficiência do sistema para a separação de traços de índio de matrizes de alumínio, foram feitas adições de 10 a 50 µg de índio a soluções contendo 1,0 g de alumínio. A tabela 5.1.2.2 e a figura 5.1.2.2 apresentam os resultados da separação de índio de matriz de alumínio. Como pode ser observado na figura, não há efeito de matriz, uma vez que o ajuste linear entre o índio adicionado e recuperado é uma reta com coeficiente angular tendendo a 1. O fator de separação alcançado foi da ordem de 5×10^4 vezes, comprovando a eficiência da metodologia para ser aplicada em amostras reais e para determinar índio em matriz de alumínio por ICP-OES.

Tabela 5.1.2.2.: Determinação de índio em matriz de alumínio (1.0 g Al): Método de adição de padrão e recuperação. Fator de separação Al/In

In Adicionado (µg)	In Recuperado (µg)	Recuperação In (%)	Recuperação Al (%)
0,000 (Al 1,0 g)	-	-	$2,3 \times 10^{-3}$
10,03	9,26	95,9	$1,6 \times 10^{-3}$
30,25	27,79	91,9	$1,8 \times 10^{-3}$
40,12	36,97	92,2	$1,8 \times 10^{-3}$
50,25	48,87	97,3	$1,5 \times 10^{-3}$
Al Adicionado (µg)	Al Recuperado (µg)	Fator de Separação Al/ In	
$1,0 \times 10^6$	23,26	-	
$1,0 \times 10^6$	16,03	$5,8 \times 10^4$	
$1,0 \times 10^6$	18,11	$5,1 \times 10^4$	
$1,0 \times 10^6$	18,05	$5,1 \times 10^4$	
$1,0 \times 10^6$	15,27	$6,4 \times 10^4$	

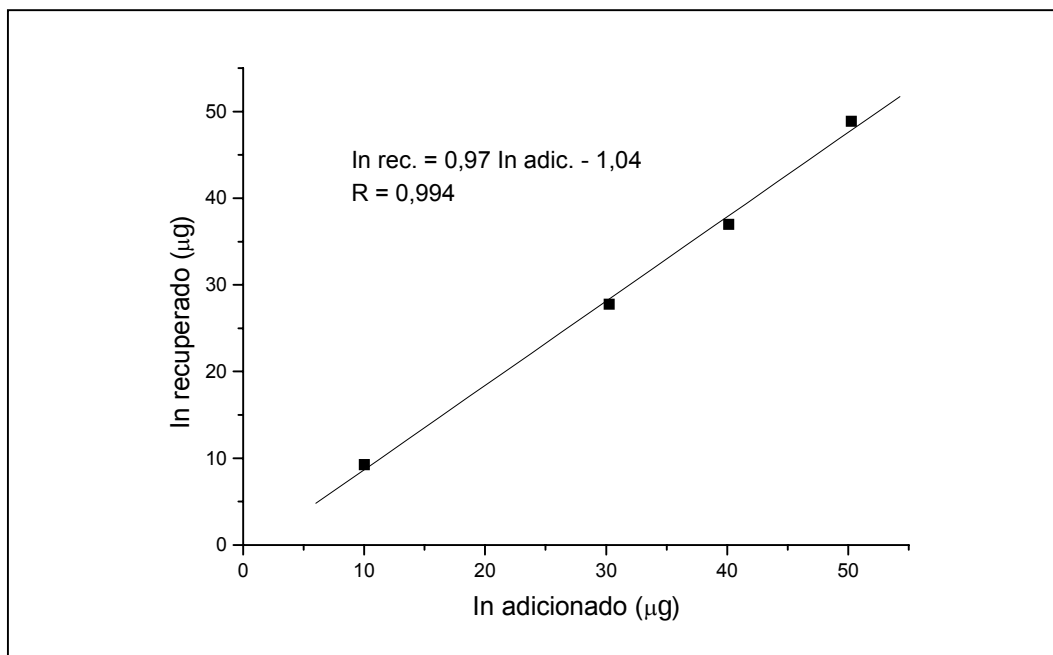


Figura 5.1.2.2: Ajuste estatístico do plot de In recuperado versus In adicionado para matriz de alumínio

5.1.2.3

Avaliação do sistema In-I/EPU para a separação e determinação de traços de índio de matrizes de ferro por ICP/OES.

A tabela 5.1.2.3 e a figura 5.1.2.3 mostram os resultados da avaliação da metodologia na separação e determinação de índio de matriz de ferro. Apesar dos expressivos fatores de separação obtidos para Fe/In, devido à redução do Fe(III) a Fe(II) em meio iodeto levemente ácido, a recuperação do índio não foi elevada. Entretanto, devido a precisão observada para a faixa entre 20 e 40 µg de In, a metodologia pode ser adequada para determinar In em matriz de ferro. A diminuição do fator de recuperação para esse sistema deve-se provavelmente à ocupação dos sítios da EPU pelo iodo gerado no meio oxi-redutor, mesmo em presença de grandes quantidades de ácido ascórbico (5 a 6 g).

Tabela 5.1.2.3: Determinação de índio em matriz de ferro (1,0 g Fe): Método de adição de padrão e recuperação. Fator de separação Fe/In

In Adicionado (µg)	In Recuperado (µg)	Recuperação In (%)	Recuperação Fe (%)
0,000 (Fe 1,0g)	-	-	$5,2 \times 10^{-4}$
10,28	7,23	70,3	$6,0 \times 10^{-4}$
20,24	18,0	88,7	$1,8 \times 10^{-3}$
30,09	26,3	87,4	$7,6 \times 10^{-4}$
40,14	34,5	85,9	$8,1 \times 10^{-4}$
Fe Adicionado (µg)	Fe Recuperado (µg)	Fator de Separação Fe/ In	
$1,0 \times 10^6$	5,20	-	
$1,0 \times 10^6$	6,03	$1,3 \times 10^5$	
$1,0 \times 10^6$	17,8	$5,0 \times 10^4$	
$1,0 \times 10^6$	7,61	$1,1 \times 10^5$	
$1,0 \times 10^6$	8,12	$1,0 \times 10^5$	

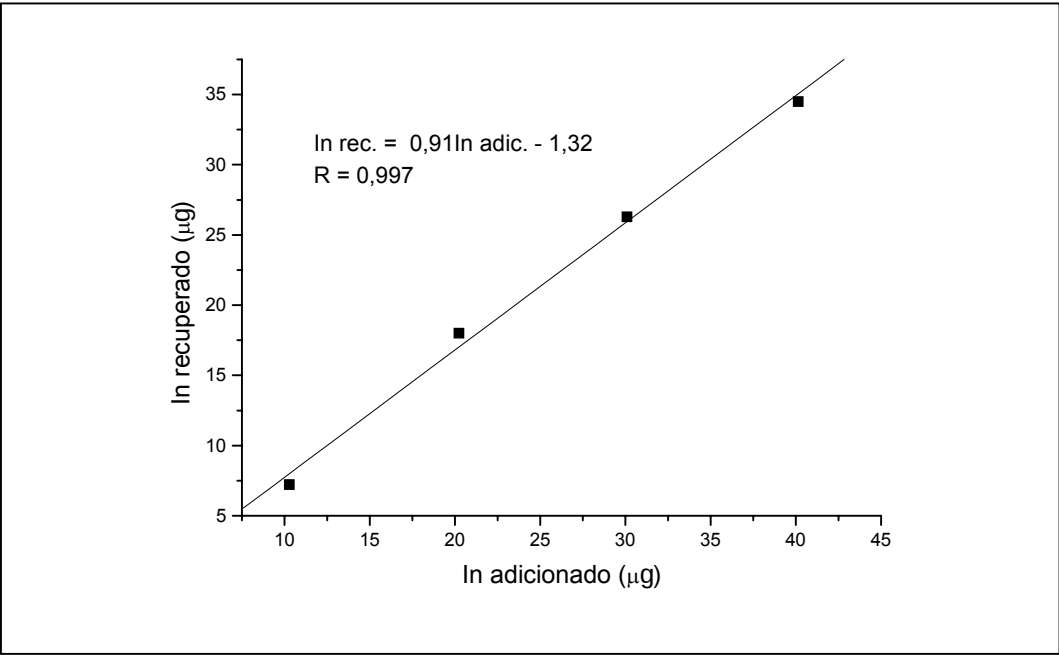


Figura 5.1.2.3: Ajuste estatístico do plot de In recuperado versus In adicionado para matriz de ferro

5.1.2.4**Avaliação do sistema In-I/EPU para a separação e determinação de traços de índio de matrizes de estanho por ICP/OES.**

A tabela 5.1.2.4 apresenta o resultado da avaliação da metodologia para a separação de índio de matriz de estanho. Apesar do Sn(II) não ser significativamente extraído pela EPU no meio KI estudado, na presença de ácido ascórbico, traços de índio parecem ter atuado como catalisador para a formação de Sn(IV) que é extraído pelo sistema. Mesmo na presença de elevada quantidade de ácido ascórbico o estanho extraído competiu com os sítios da EPU, desfavorecendo a sorção de índio. A metodologia não se mostrou adequada para separar In de Sn como pode ser observado pelos baixos fatores de separação e de sorção de índio.

Tabela 5.1.2.4: Determinação de índio em estanho metálico (0.5 g Sn): Método de adição de padrão e recuperação

In Adicionado (µg)	In Recuperado (µg)	Recuperação In (%)	Recuperação Sn (%)
In 0,0 g ($5,0 \times 10^5$ Sn)	-	-	0,05
11,096	0,60	5,35	1,02
21,226	1,35	5,35	0,72
42,681	10,7	25,16	1,1
51,926	12,5	24,00	0,9
Sn Adicionado (µg)	Sn Recuperado (µg)	Fator de Separação Sn/ In	
$5,0 \times 10^5$	230 (In 0,0g)	-	
$5,0 \times 10^5$	5100	5,2	
$5,0 \times 10^5$	3600	8,6	
$5,0 \times 10^5$	5400	23,4	
$5,0 \times 10^5$	4600	25,9	

5.2

Avaliação do sistema In-KI/EPU para recuperação industrial de índio

Apesar do Brasil ter indústria de beneficiamento e produção de zinco, alumínio e estanho, não dispõe de tecnologia para recuperação de índio a partir de seus minérios. A busca de soluções tecnológicas para esse produto permanece como uma fonte de inspiração para novas pesquisas de metodologias e processos industriais de recuperação de índio.

A tabela 5.2 reúne os fatores de separação entre índio e zinco, alumínio e ferro respectivamente, que indicam a viabilidade do uso da metodologia para fins de separação em bancada. Como as principais fontes no Brasil para recuperação de índio são os resíduos da mineração do zinco, do estanho, e do alumínio (bauxita), foram feitas considerações sobre a possibilidade de aplicação para fins industriais. A capacidade de sorção máxima apresentada pela EPU para o sistema estudado foi de 0,16 mol In/ kg EPU ou 18,37 g In/ kg EPU, valor considerado baixo frente a outros sistemas usando EPU (ver tabela 3.2.2) e o obtido para a recuperação de gálio⁽⁸⁴⁾. Para aplicações industriais seria necessário uma capacidade no mínimo cinco vezes maior, em vista do volume ocupado pela EPU.

Tabela 5.2: Fatores de separação obtidos para In pelo sistema In-I/EPU

Zn/In	Al/In	Fe/In
$7,0 \times 10^2$	$5,5 \times 10^4$	$1,0 \times 10^5$