

ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS VOLUMÉTRICO, POTENCIOMÉTRICO E A EMISSÃO/ABSORÇÃO ATÔMICA NA DETERMINAÇÃO DE SÓDIO E ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO PADRÃO SINTÉTICO.

Rosângela Bezerra da Silva & Maria Alice Cabral de Goes

Centro de Tecnologia Mineral/CNPq, Departamento de Química Analítica e Instrumental, Rua 4, Quadra D, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP: 21941-590, Rio de Janeiro, Brasil.

ABSTRACT

The development and implementation of analytical methods in order to determine, quantitatively, metals in solution of different samples, is being of considerable interest at CETEM, for monitoring on several processes.

In this work, methodologies for sequential determination of sodium and aluminium in one pot sample were optimized, through volumetric, potentiometric and emission/atomic absorption techniques. From this evaluation, the implementation of quantitative analytical methods for these metals, from Bayer process samples, was conducted.

The statistical treatment of the analytical results for both methods allowed the evaluation of the accuracy of these methods. For 120 g/L Na and 27 g/L Al levels, volumetric and potentiometric methods showed to be sufficiently precise and accurate, not for emission/atomic absorption method.

Key words: potentiometry, volumetry, atomic absorption spectrophotometry, sodium and aluminium

RESUMO

O desenvolvimento e a implantação de métodos analíticos que permitam a dosagem quantitativa de metais em solução, a partir de diferentes amostras, vêm sendo objeto de considerável interesse no CETEM, para o acompanhamento de vários processos.

Neste trabalho foram otimizadas metodologias para dosagem sequencial de sódio e alumínio em uma mesma amostra, através das técnicas volumétrica, potenciométrica e de emissão/absorção atômica. Essa avaliação resultou na implantação de métodos de análise quantitativa desses metais em soluções de aluminato de sódio provenientes do processo Bayer de beneficiamento da bauxita para a produção de alumina.

O tratamento estatístico dos resultados de análise de sódio e alumínio, obtidos para os três métodos, possibilitou a avaliação da acurácia dos métodos em questão. Para os níveis de concentração de 120 g/L Na e 27 g/L Al, os métodos volumétrico e potenciométrico apresentaram acurácia (precisão e exatidão), o mesmo não aconteceu com o método de emissão/absorção atômica.

Palavras chaves: potenciometria, volumetria, absorção atômica, sódio e alumínio

1. INTRODUÇÃO

O processo Bayer de beneficiamento da bauxita para produção de alumina envolve uma lixiviação cáustica da bauxita a temperatura e pressão elevadas, seguida pela separação da solução resultante de aluminato de sódio e precipitação seletiva do alumínio sob a forma de alumina hidratada [1], como mostra a Figura 1.



Figura 1 - Processo Bayer para a Fabricação de Alumina

O liquor Bayer resultante desse processo é uma mistura de aluminato de sódio, galato de sódio e hidróxido de sódio. Vários estudos [2-5] vêm sendo desenvolvidos, visando à recuperação e purificação do gálio, metal de alto valor agregado, através de processos hidrometalúrgicos.

O projeto de recuperação de gálio a partir do liquor Bayer, utilizando como extratante orgânico o KELEX comercial, vem sendo desenvolvido pelo Departamento de Metalurgia Extrativa do CETEM (Figura 2). Visando ao monitoramento e ao balanço estequiométrico das etapas do processo de extração por solventes, fez-se necessário desenvolver e implantar, via Departamento de Química Analítica e Instrumental, métodos analíticos alternativos para dosagem dos metais sódio, alumínio e gálio, considerando diferentes amostragens resultantes de etapas distintas do processo.

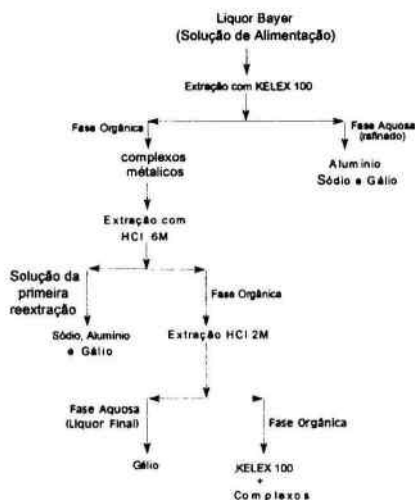


Figura 2 - Processo de Extração Líquido-Líquido para Recuperação do Gálio a partir da Solução Bayer

No presente trabalho são descritos os métodos volumétrico, potenciométrico e de emissão/absorção atômica na determinação sequencial do teor de sódio e alumínio em amostras padrão sintético, de alto teor, em meio alcalino. A avaliação da acurácia (precisão e exatidão) permite um estudo comparativo desses métodos, o qual resultou na implantação do método de análise quantitativa desses metais em soluções de aluminato de sódio provenientes do processo Bayer de beneficiamento da bauxita para a produção de alumina [6].

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais e Métodos

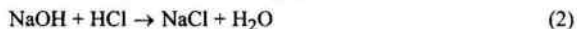
Volumetria e Potenciometria

Os métodos volumétrico e potenciométrico, bastante fundamentados [7, 8], são utilizados nesse trabalho para dosagem de sódio e alumínio em uma mesma amostra [9]. Essa dosagem, aqui denominada sequencial, ocorre através de duas titulações ácido-base consecutivas em presença de

fenolftaleína. Na primeira titulação, a presença do tampão de gluconato de sódio (NaGlu), complexa seletivamente o óxido de alumínio, favorecendo a dosagem direta do teor de sódio total. Em seguida, a adição do fluoreto de sódio (NaF) destrói o complexo gluconato-alumina, permitindo dosar de forma indireta o teor de alumínio na amostra.

As equações químicas e as expressões dos cálculos dos teores de sódio e alumínio utilizando essa metodologia, são mostradas a seguir:

- Primeira Titulação



$$\text{Na(g/L)} = \frac{V_1 \times f_{\text{HCl}} \times 22,9898}{V_a}$$

Onde:

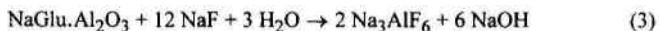
V_1 = volume de HCl gasto na 1ª titulação (mL)

f_{HCl} = fator de correção da concentração do HCl

V_a = volume da amostra (mL)

22,9898 = equivalente-grama de sódio

- Segunda Titulação



$$\text{Al(g/L)} = \frac{V_2 \times f_{\text{HCl}} \times 8,9938}{V_a}$$

Onde:

V_2 = volume de HCl gasto na 2ª titulação (mL)

f_{HCl} = fator de correção da concentração do HCl

V_a = volume da amostra (mL)

8,9938 = equivalente-grama de alumínio

Espectrometria de Absorção Atômica

Nas análises por espectrometria de absorção atômica, utilizando-se curvas padrão, os teores de alumínio e sódio foram determinados por absorção e emissão atômica, respectivamente [10].

Preparo de Soluções

- a) Preparação do Padrão Sintético contendo Gálio (III), Alumínio (III) e Sódio (I) em Meio Alcalino (pH = 13)

Em pesa-filtro foram pesados, por diferença, 211,41g de hidróxido de sódio (98,94%) sob fluxo contínuo de nitrogênio. Em seguida, essa massa foi transferida para becher de 500mL sendo dissolvidos em 300mL de água deionizada, utilizando-se banho de gelo. Foram adicionados a solução, 27,275g de alumínio metálico (99,95%) previamente decapado e desengordurado e 0,20228g de gálio metálico (99,99%).

A mistura foi deixada sob agitação magnética e leve aquecimento até completa dissolução dos metais, sendo em seguida transferida para balão volumétrico (classe A) de 1000mL, completando-se o volume com água deionizada.

- Concentração Calculada do Padrão : Ga = 0,20228g/L; Al = 27,275g/L e Na = 120,27g/L

- b) As demais soluções utilizadas foram preparadas e padronizadas segundo metodologia clássica [11].

2.2. Experimental

As análises de sódio e alumínio, para os três métodos em questão, foram realizadas sobre alíquotas de 5,0mL, transferidas por pipeta volumétrica classe A, da solução padrão sintético previamente homogeneizada.

Volumetria

Em erlenmeyer de 250mL foram adicionados 5,0mL da solução padrão sintético, 40mL da solução de gluconato de sódio a 20% (p/V) e 2 gotas de fenolftaleína . A mistura foi homogeneizada sob agitação magnética e titulada com solução padronizada de ácido clorídrico 1N.

Após atingir o ponto de equivalência, anotou-se o volume gasto V_1 (Equação 2). Em seguida, adicionou-se 50mL da solução de fluoreto de sódio a 6% (p/V), prosseguindo-se a titulação até atingir o segundo ponto de equivalência V_2 (Equação 4).

Potenciometria

Procedeu-se a titulação sequencial para dosagem de sódio e alumínio em solução padrão sintética, conforme procedimento descrito no item anterior.

Espectrometria de Absorção Atômica

As amostras padrão sintética foram inicialmente diluídas na proporção 1:10, com solução de ácido clorídrico a 20% contendo 0,2% de cloreto de potássio, utilizando-se pipetador automático. A partir dessa solução (1) foi feita a leitura direta do gálio, utilizando-se curva padrão de 5 a 40ppm.

A partir da solução (1), citada no parágrafo anterior, foi feita uma diluição na proporção 2:10, com solução de ácido clorídrico a 5% contendo 0,2% de cloreto de potássio, obtendo-se a solução (2) utilizada na leitura do alumínio, com curva padrão de 50 a 600ppm.

O sódio foi dosado por emissão atômica através da diluição da solução (2) anterior, na proporção 1:10, com solução de ácido clorídrico a 5% contendo 0,2% de cloreto de potássio, utilizando-se curva padrão de 100 a 600ppm.

2.3. Conceitos Estatísticos:

Estabilidade

O modelo experimental em questão tem por objetivo avaliar a estabilidade do processo de medição, ou seja, verificar, no curto intervalo de tempo em que se realiza o experimento, se existe ou não diferença significativa entre a variação *entre as ocasiões* (σ_e^2) e a variação *dentro das ocasiões* (σ^2). A análise de variância (ANAVA) [13] é a técnica estatística utilizada para realização do teste de significância. Nesse caso, para o nível de 95% de confiança, a variação *entre as ocasiões* é considerada estatisticamente significativa quando $\sigma_e^2 \geq 0,32\sigma^2$.

Entretanto, se a diferença entre a variação *entre ocasiões* e a variação *dentro das ocasiões* é estatisticamente significativa, mas a ordem de grandeza da variação *entre ocasiões* é, na prática, muito pequena, o método de análise pode ser considerado suficientemente estável. Com efeito, a variação *entre ocasiões* deve ser considerada no cálculo da incerteza associada às determinações individuais.

Precisão

A incerteza, associada às determinações individuais (I_x) é uma medida da precisão do método analítico em estudo, ou seja, do grau de concordância entre os resultados das medições realizadas. Um método de análise é considerado preciso quando o valor da incerteza associada às determinações individuais é na prática, satisfatório.

Pelo exposto acima, a incerteza associada às determinações individuais pode ser calculada segundo a expressão [14]:

$$I_x = 2,5\sqrt{\sigma^2 + \sigma_e^2} \quad (5)$$

Exatidão

Estatisticamente, a verificação da exatidão é efetuada através da comparação da média dos resultados obtidos (\bar{x}) e o valor de referência da solução padrão (V_R), segundo a expressão [15]:

$$|V_R - \bar{x}| \leq I_{V_R} + I_x \quad (6)$$

onde:

I_{V_R} = incerteza do valor de referência da solução padrão,

$I_{\bar{x}}$ = incerteza da média dos resultados.

Cabe ressaltar que, mesmo que a diferença entre \bar{x} e V_R seja estatisticamente significativa, a acurácia dos resultados analíticos pode ser validada, caso esse valor não seja significativo para efeitos práticos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados previamente obtidos, utilizando-se metodologia clássica [9], para a dosagem sequencial de sódio e alumínio em amostras-padrão, foram feitas algumas modificações experimentais relacionadas à concentração das soluções usadas, tais como:

(a) A concentração da solução de NaF 15% (p/V), que se encontrava muito acima do seu limite de solubilidade (4,3g/100mL a 25°C), foi reduzida a 6% (p/V), eliminando problemas de turvação e visualização do ponto de equivalência;

(b) Reduziu-se também a concentração da solução de gluconato de sódio de 25 para 20% (p/V), minimizando o problema de turvação e aumentando a estabilidade da solução, a qual se manteve por um período de sete dias à temperatura ambiente.

O procedimento experimental para a determinação volumétrica sequencial de sódio e alumínio em meio alcalino está descrito na Instrução Técnica [6].

3.1 - Avaliação da Acurácia dos Resultados de Análises de Sódio e Alumínio, obtidos para os Métodos Volumétrico, Potenciométrico e Emissão/Absorção Atômica

A avaliação da acurácia dos resultados analíticos de sódio e alumínio envolveu a verificação da estabilidade, precisão e exatidão desses resultados, utilizando-se a solução padrão sintético.

O planejamento experimental foi efetuado segundo o modelo "Nested" [12], utilizando seis ocasiões (dias) por método de análise e cinco determinações por ocasião, totalizando trinta determinações, sob condições de repetibilidade, para cada método. As Tabelas I a VI apresentam os resultados das análises químicas obtidas pelos métodos analíticos em estudo.

Tabela I - Resultados de análise de sódio, em g/l, por potenciometria

Determinações	Ocasões (Dias)					
	I	II	III	IV	V	VI
1	121,036	120,551	119,072	121,295	120,373	121,980
2	120,671	120,018	119,096	121,310	120,882	121,410
3	120,661	120,527	120,008	121,191	120,368	122,166
4	120,685	121,103	119,125	121,319	120,197	121,952
5	121,117	119,994	120,013	121,100	121,172	121,443

Tabela II - Resultados de análise de sódio, em g/l, por volumetria

Determinações	Ocasões (Dias)					
	I	II	III	IV	V	VI
1	119,98	119,67	120,23	120,67	120,80	120,52
2	119,70	119,70	120,07	120,77	120,80	120,62
3	119,98	119,89	119,98	120,48	120,80	120,61
4	119,60	119,70	119,89	120,57	120,72	120,72
5	119,77	119,89	119,87	120,66	120,62	120,53

Tabela III - Resultados de análise de sódio, em g/l, por absorção atômica

Determinações	Ocasões (Dias)					
	I	II	III	IV	V	VI
1	82,0	78,1	87,4	90,5	88,4	76,1
2	82,0	78,4	90,0	83,3	92,1	78,8
3	80,0	78,1	88,2	85,0	92,1	78,8
4	82,0	78,1	88,2	90,5	92,1	78,8
5	79,0	77,2	89,0	89,6	92,1	82,4

Tabela IV - Resultados de análise de alumínio, em g/l, por potenciometria

Determinações	Ocasões (Dias)					
	I	II	III	IV	V	VI
1	26,922	26,712	26,604	26,998	26,860	27,102
2	27,061	27,042	26,694	27,253	27,140	27,104
3	27,252	27,123	26,689	26,992	26,972	27,127
4	26,922	26,709	26,678	27,192	27,147	27,110
5	27,057	27,245	26,695	26,996	27,061	27,112

Tabela V - Resultados de análise de alumínio, em g/l, por volumetria

Determinações	Ocasões (Dias)					
	I	II	III	IV	V	VI
1	26,95	27,33	26,98	27,44	27,34	27,40
2	27,10	27,32	26,95	27,41	27,30	27,38
3	26,97	27,35	26,98	27,40	27,32	27,34
4	26,98	27,37	26,97	27,41	27,26	27,41
5	27,07	27,38	26,95	27,41	27,25	27,42

Tabela VI - Resultados de análise de alumínio, em g/l, por absorção atômica

Determinações	Ocasões (Dias)					
	I	II	III	IV	V	VI
1	19,9	20,2	22,1	22,3	21,2	21,7
2	19,9	20,2	22,1	21,2	22,8	22,3
3	19,6	20,2	22,3	21,9	23,2	22,1
4	20,3	20,2	22,3	22,6	23,2	21,7
5	19,8	19,2	22,1	22,3	23,2	22,3

As Tabelas VII e VIII apresentam os parâmetros estatísticos chave para avaliação da estabilidade, precisão e exatidão dos resultados de análises de sódio e alumínio obtidos pelos métodos potenciométrico, volumétrico e emissão/absorção atômica.

Tabela VII - Parâmetros estatísticos da avaliação dos resultados de análises de sódio

Método Analítico	σ^2	σ_e^2	σ_e^2/σ^2	I_x	\bar{x}	$ V_R - \bar{x} $	$I_{V_R} + I_x$
Potenciométrico	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$5,9 \cdot 10^{-1}$	4,5	2,2	120,7	0,5	0,7
Volumétrico	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	13	1,2	120,3	0,1	0,4
Absorção Atômica	3,7	31	8,4	15	84	36	4,8

Tabela VIII - Parâmetros estatísticos da avaliação dos resultados de análises de alumínio

Método Analítico	σ^2	σ_e^2	σ_e^2/σ^2	I_x	\bar{x}	$ V_R - \bar{x} $	$I_{V_R} + I_x$
Potenciométrico	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	1,2	0,51	27,0	0,3	0,1
Volumétrico	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	30	0,51	27,2	0,1	0,2
Absorção Atômica	$2,4 \cdot 10^{-1}$	1,4	5,8	3,3	21,5	6	1,0

Para todos os métodos de análise, os valores da razão σ_e^2/σ^2 apresentados nas Tabelas VII e VIII são maiores que 0,32, valor crítico para o nível de 95% de confiança. Assim sendo, a variação *entre as ocasiões* (σ_e^2) apresentou-se estatisticamente significativa para o nível de 95% de confiança.

Entretanto, sem que seja efetuada uma análise detalhada da contribuição de cada componente de variação (*entre as ocasiões, dentro das ocasiões*), sobre a incerteza associada às determinações individuais, não podemos concluir que os processos de medição não possuam estabilidade.

As Tabelas IX e X apresentam a decomposição da incerteza associada às determinações individuais segundo a contribuição de cada componente de variação, para os resultados de análises de sódio e alumínio, respectivamente.

Tabela IX - Decomposição da incerteza associada às determinações individuais de sódio

Método Analítico	V_R		I_x		Componente de Variação	Decomposição da Incerteza		
	g Na/Ll	g Na/L	%	%		g Na/L	% do V_R	
Potenciométrico	120,2	2,2	2	e.o.	82	1,8	1,5	
				d.o.	18	0,4	0,3	
Volumétrico	120,2	1,2	1	e.o.	93	1,1	0,9	
				d.o.	7	0,1	0,08	
Absorção Atômica	120,2	15	13	e.o.	89	13,4	11	
				d.o.	11	1,6	1,3	

e.o. - entre ocasiões

d.o. - dentro das ocasiões

Tabela X - Decomposição da incerteza associada às determinações individuais de alumínio

Método Analítico	V_R		I_x		Componente de Variação	Decomposição da Incerteza		
	g Al/L	g Al/L	%	%		g Al/L	% do V_R	
Potenciométrico	27,3	0,51	2	e.o.	55	0,28	1	
				d.o.	45	0,23	0,9	
Volumétrico	27,3	0,51	1	e.o.	97	0,49	2	
				d.o.	3	0,02	0,06	
Absorção Atômica	27,3	3,3	13	e.o.	85	2,8	10	
				d.o.	15	0,5	1,8	

e.o. - entre ocasiões

d.o. - dentro das ocasiões

Em se tratando dos métodos potenciométrico e volumétrico, observa-se que a incerteza associada às determinações individuais, bem como a parcela de contribuição da componente de variação *entre as ocasiões*, sobre essa incerteza, é no máximo da ordem de 2% do valor de referência da solução padrão, que é bastante satisfatório na prática. Assim sendo, concluímos que os referidos métodos são suficientemente estáveis e precisos.

Para o método de absorção atômica, a incerteza associada às determinações individuais, bem como a parcela de contribuição da componente de variação *entre as ocasiões*, sobre essa incerteza, representam cerca de 10% do valor de referência da solução padrão, que é considerada significativa na prática. Assim sendo, concluímos que o referido método não é suficientemente estável e preciso.

Na avaliação da exatidão, observa-se a ocorrência de diferenças estatisticamente significativas entre \bar{x} e V_R (vide Tabelas VII e VIII):

. da ordem de 36 g/L Na para solução padrão de 120,2 g/L Na (método emissão atômica) que, por representar 30% do V_R , é considerada significativa na prática;

. da ordem de 6 g/L Al para solução padrão de 27,3 g/L Al (método absorção atômica) que, por representar 20% do V_R , é considerada significativa também na prática e

. da ordem de 0,2 g/L Na para solução padrão de 120 g/L Na (método potenciométrico) que, por representar 0,2% do V_R , não pode ser considerada significativa na prática.

4. CONCLUSÕES

- Os métodos potenciométrico e volumétrico de análise de sódio e alumínio, para níveis de concentração da ordem de 120 g/L Na e 27 g/L Al, demonstraram ser suficientemente estáveis, precisos e exatos. Esse fato se deve à otimização das condições experimentais do método clássico.
- O método emissão/absorção atômica não pode ser considerado estável e preciso e, ainda, apresentou, de forma sistemática, resultados mais baixos que o valor de referência da solução padrão utilizada.
- O grande número de diluições a que as amostras devem ser submetidas e a formação de fuligem no queimador do equipamento de absorção atômica, observada em amostras contendo alto teor de sódio, são as possíveis causas das discrepâncias dos resultados de análise de sódio e alumínio obtidos por emissão/absorção atômica.
- Em se tratando dos métodos potenciométrico e volumétrico, ambos possuem procedimento operacional simples e utilizam as mesmas quantidades de reagentes. Entretanto, o papel registrador termossensível necessário no método potenciométrico, torna o seu custo mais elevado.
- Pelo exposto, optou-se pela implantação do método volumétrico para análise quantitativa desses metais em soluções de aluminato de sódio provenientes do processo Bayer de beneficiamento da bauxita para a produção de alumina.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KIRK-OTHMER. Encyclopedia of Chemical Technology, 2 : 140 (1978)
2. STRATIS, J.A. Analytical Letters, 22 (4) : 1021-31 (1989).
3. MIHAYLOV, I. & DISTIN, P.A. Hydrometallurgy, 28 : 13-27 (1992).
4. SATO, T. et al. Chemistry Letters : 591-92 (1982).
5. COTE, G. et al. Analisis, 18 : 509-15 (1990).
6. SILVA, R.B.& ALOISE,A. Determinação Volumétrica Sequencial de Sódio e Alumínio em Meio Alcalino, Instrução Técnica, IT 0007/94, Biblioteca do CETEM/CNPq (1994).
7. AYRES, G.H. Analisis Químico Cuantitativo: Vol. 2 (1970).
8. OHLWEILER, O.A. Química Analítica Cuantitativa: Vol. 3 (1974).
9. DOCEGEO, Empresas do Grupo CVRD. Método Analítico para Alumínio Aproveitável Utilizando Ataque em Amostras de Bauxita.
10. Catálogo Varian Tectron. Analytical Methods for Flame Spectroscopy.
11. MORITA, T. Manual de Soluções, Reagentes e Solventes, 2ª edição, Ed. Edgard Blucher (1972).
12. WAENY, C.C. Controle Total da Qualidade em Metrologia, Makron Books, McGraw-Hill (1992).
13. DIXON, W.J.& MASSEY, F. J. Introduction to Statistical Analyses, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, Inc.(1957).
14. Metodologia Básica para Aplicação de Técnicas de Confiabilidade Metroológica - Parte II, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPI), ACM - 45 (1982).
15. SUTARNO, R. & STEGER, F. Validation of Accuracy by Interlaboratory Programme, Talanta, 32 (11): 1088-1091 (1985).