

OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO DE ROCHAS SILICÁTICAS EM RECIPIENTES ABERTOS PARA ANÁLISE POR ICP-AES

Oscar BAHIA FILHO*
Maria Margarita Torres MORENO*
Antonio José Ranalli NARDY*
Marcos Aurélio Farias de OLIVEIRA*
José Ângelo Ferreira da SILVA*

■ **RESUMO:** Neste trabalho foram determinadas as principais variáveis do procedimento de dissolução de rochas silicáticas, com ataque ácido em recipientes abertos de teflon para análise no espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Os resultados obtidos mostraram que, dependendo da composição mineralógica da rocha, uma fusão alcalina complementar se faz necessária para sua completa solubilização. O procedimento otimizado utiliza 20 ml da mistura ácida de HF:HNO₃ na proporção de 3:1 para uma alíquota de 250 mg de amostra pulverizada (< 200 Mesh). A temperatura de ataque foi de 60°C e a de volatilização do ácido excedente, de 90°C. Se após o ataque ácido for detectada a presença de resíduo na solução, ele deve ser fundido com 50 mg de LiBO₂ à 1.000°C. O tempo total de ataque foi de 6 horas. Para a otimização das variáveis, foram escolhidos nove tipos de rochas com composições química e mineralógica diferentes. Os elementos rastreadores escolhidos foram cério, ítrio, itérbio e zircônio. Neste trabalho, utilizou-se nebulizador ultra-sônico acoplado ao ICP. Os desvios padrão relativos (RSD) entre as determinações foram, em média, de 0,7% e de 1,4% para três repetições da amostra. A utilização de informações mineralógicas e texturais advindas de análise petrográfica das amostras poder determinar *a priori* a necessidade da complementação do ataque ácido com a fusão alcalina.

■ **PALAVRAS-CHAVE:** Espectrometria de emissão atômica em plasma acoplado indutivamente; análise de rochas silicáticas; dissolução de matrizes geológicas; nebulização ultra-sônica; geoquímica analítica.

Introdução

Nos vários campos da ciência geológica, os dados relativos à composição química das rochas é de extrema importância. A prospecção geoquímica e o estudo

* Departamento de Petrologia e Metalogenia – Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP – 13500-230 – Rio Claro – SP – Brasil.

da petrogênese ígnea ou magmática são baseados em dados quantitativos. Entretanto, estes dados são obtidos, na maioria das vezes, em laboratórios distantes, fugindo ao controle dos pesquisadores. Muitas vezes ainda, estes laboratórios não são totalmente especializados na análise dessa matriz, e o conhecimento prévio das amostras é, sem dúvida, fundamental. Assim, as informações geológicas pertinentes às amostras coletadas no campo ficam dissociadas das informações do seu comportamento nos laboratórios de análise, resumido simplesmente a um relatório contendo as quantidades encontradas.

Esta conjuntura determinou uma enorme variedade de procedimentos e de técnicas empregadas para análise de rochas. Atualmente, entre as técnicas analíticas mais utilizadas nesta área, destaca-se a espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente⁷ (ICP-AES). A sua principal característica é relativa ao sistema de excitação da amostra, responsável pela quase inexistência de efeito matriz; extensa faixa de detecção e alta sensibilidade para cerca de 70% dos elementos químicos.⁴ Sua efetiva aplicação em análise rotineira de rochas e minérios, entretanto, esbarra nas principais limitações desta técnica, a saber: eficiência de nebulização e necessidade de solubilização das amostras.¹

A solubilização de rochas silicáticas, visando à obtenção de extratos diluídos para análise a posteriori no ICP, é bastante complexa e, via de regra, insatisfatória.¹⁰ A abertura destes tipos de amostras pode ser dividida em dois grupos de ataques químicos que, por não serem eficientes, geraram uma grande variedade de procedimentos de abertura. No primeiro grupo estão contidos os procedimentos que utilizam fusões alcalinas ou oxidantes das amostras, com a subsequente dissolução em soluções ácidas diluídas. Apesar de efetivo, este tipo de abertura é pouco utilizado para análise no ICP em razão da inconveniente adição de grandes quantidades de sais na solução, uma vez que a proporção de fundente:amostra é cerca de 5:1. Os procedimentos utilizando fusão são geralmente utilizados para abertura de rochas visando à análise de elementos de maior concentração (> 5% p/p) ou para solubilizar minerais refratários não decompostos por ataque ácido, por exemplo zircão, turmalina, estaurolita, granada, cianita, entre outros.

O segundo grupo refere-se ao ataque com misturas ácidas a quentes, feitas em recipientes abertos ou fechados. Mais recentemente, tem-se utilizado aberturas com misturas ácidas em recipientes fechados com aquecimento em forno de microondas.⁹ Invariavelmente, as solubilizações podem ser feitas utilizando ataque químico com ácidos minerais puros ou por misturas deles. O responsável pela dissolução das rochas silicáticas é o ácido fluorídrico, entretanto ele não é utilizado isoladamente em razão de alguns de seus sais serem pouco solúveis em meio ácido, como fluoretos de potássio ou sódio, por exemplo; além do fato de alguns elementos, como o ferro, apresentarem estados de oxidação indefinidos. Desta forma, o ácido fluorídrico é normalmente misturado com um ou mais ácidos minerais, mais comumente ácidos perclórico ou nítrico. Entretanto, a proporção ótima da combinação desses ácidos na eficiência de abertura de rochas silicáticas pode ser considerada um enigma na literatura especia-

izada. De fato, tem-se como consenso que a eficiência da solubilização da mistura está relacionada com as características do segundo ácido.³ Ainda, a presença de HF na mistura, sempre em maior proporção, favorece a formação de fluoretos, originando soluções instáveis, que precipitam após 24 horas.

O presente trabalho visa otimizar as variáveis do procedimento de dissolução de rochas silicáticas utilizando ataque com ácidos minerais em recipientes abertos para determinação dos elementos constituintes por ICP-AES. Neste estudo, foram escolhidas nove amostras de rochas com composições química e mineralógica diferentes. A escolha de diferentes tipos de rochas buscou dar um sentido mais amplo às variáveis do procedimento de abertura, correlacionando a presença de minerais refratários em diferentes proporções com a dificuldade de dissolução da amostra. Foram definidos os metais ítrio, itérbio, zircônio e cério como elementos rastreadores em virtude de suas baixas concentrações nas rochas e, sobretudo, por estarem associados aos minerais refratários.

Material e método

Reagentes e instrumentação

Nos procedimentos de abertura estudados, todos os reagentes utilizados foram de grau P.A. Os ácidos nítrico, perclórico e fluorídrico foram fornecidos pela MERCK e o metaborato de lítio anidro pela Fluka. As soluções padrão individuais de ítrio, itérbio e cério foram preparadas a partir de seus óxidos correspondentes fornecidos pela SPEX e a solução padrão de zircônio foi preparada a partir de ampola Tritisol Merck. Toda água utilizada foi inicialmente destilada-deionizada e posteriormente purificada no Milli-Q Plus. O instrumento utilizado foi um ICP com sistema sequencial ARL 3410 dotado de minitocha com sistema de nebulização ultra-sônico CETAC U5000-AT. A análise petrográfica das lâminas das amostras foram feitas em microscópio de luz polarizada JENALAB Carl Zeiss.

Preparo das amostras

As amostras escolhidas para este estudo apresentavam uma massa inicial de 1kg. Inicialmente foram lavadas em água corrente abundante e postas a secar sob lâmpada de infravermelho. Uma pequena porção da rocha foi seccionada e dela preparada uma seção delgada para análise petrográfica sob microscópio de polarização da forma descrita por Kerr.⁸ Posteriormente, com martelo de mão, procedeu-se à retirada do material alterado e novamente foram lavadas e secas sob lâmpada de infravermelho. Com uma marreta, as amostras foram quebradas em pedaços da ordem de 4 cm de aresta. Em seguida, foram trituradas em vários britadores de mandíbulas e de rolos, chegando-se a uma granulção da ordem de 2 mm. As amostras foram

então lavadas em água destilada e foram secas. Posteriormente, foram moídas em panela de disco oscilante de ágata por 2 minutos. As amostras foram homogeneizadas por agitação das porções pulverizadas e acondicionadas em frascos plásticos.

Tipos e proporção dos ácidos utilizados nas misturas

Em béquer de teflon pesou-se aproximadamente 0,2500 g da rocha pulverizada. Em seguida, a rocha foi submetida a procedimento de dissolução, por meio de diferentes tipos e proporções de ácidos a quente (Tabela 1). Foram estudados seis tipos de ataque denominados At I, At II, At III, At IV, At V e At VI. No béquer foi adicionada mistura ácida, segundo ataque, tampado e deixado em temperatura ambiente por 12 horas (pernoite). A seguir, foram colocadas em placa de aquecimento estabilizada em 60°C durante 6 horas. O béquer foi retirado da placa, adicionando-se 5 ml de HNO₃ conc., agitado e retornado à outra placa de aquecimento estabilizada em 90°C até completa evaporação dos ácidos. Após serem retirados, adicionou-se cerca de 20 ml de HCl 1,75 M para dissolução dos sais formados em aquecimento brando, filtrando-se a solução para balão volumétrico de 50 ml e completando-se o volume com a mesma solução.

Tabela 1 - Tipos e proporções dos ácidos utilizados no procedimento de abertura das amostras

Ataque	Tipo do Ácido	Proporção
At I	HNO ₃ /HF	1:1
At II	HNO ₃ /HF	1:3
At III	HNO ₃ /HF	1:6
At IV	HClO ₄ /HF	1:2
At V	HClO ₄ /HF	1:3
At VI	HClO ₄ /HF	1:5

Temperaturas utilizadas nas etapas de ataque/volatilização da mistura de ácidos

No procedimento de abertura foram escolhidos os tratamentos At II e At IV (HNO₃/HF na proporção 1:3 e HClO₄/HF na proporção 1:2, respectivamente) para estudo do efeito da temperatura no procedimento de abertura. As temperaturas utilizadas e os tempos necessários para completar o ataque são mostrados na Tabela 2. Neste estudo, foi acrescentado um experimento, o At II*, que obrigatoriamente acrescentou duas etapas no procedimento - as etapas de filtração e fusão alcalina

para todas as soluções. Este procedimento foi necessário para se poder calcular o índice percentual de recuperação dos elementos de interesse, uma vez que a combinação das soluções ácidas e fundidas em uma única solução resultou num procedimento de solubilização completa.

Tabela 2 - Tipo de ataque e temperaturas de ataque/volatilização utilizados

Tipo de Ataque	Temperatura (°C) ataque/volatilização	Tempo para dissolução (horas)
At II*	60/60 + fusão do filtrado	6
At II	45/45	8
At II	60/60	5
At II	60/90	4h30 min
At II	90/90	2
At IV	60/60	24
At IV	60/90	22
At IV	90/90	14
At IV	60/120	18

Resultados e discussão

Sistema de nebulização

O limite de detecção (DL) e a concentração equivalente do *background* (BEC) são as variáveis indicativas da sensibilidade analítica do procedimento aplicado ao ICP. O LOD é calculado com a concentração equivalente a duas vezes a intensidade do sinal da solução "branco". O BEC é referente ao grau de inclinação da curva de calibração.¹⁰ Quanto maior o valor do BEC, pior a sensibilidade analítica do procedimento utilizado. A sensibilidade analítica do ICP é diretamente relacionada com a eficiência da introdução de névoa líquida constituída por gotículas pequenas formadas no sistema de nebulização utilizado. Neste trabalho, foi utilizado um nebulizador ultra-sônico, devido a sua maior eficiência de nebulização comparativamente aos sistemas pneumáticos. Detalhes da otimização deste nebulizador e das variáveis instrumentais do ICP foram descritos anteriormente.¹¹

A alta eficiência da nebulização ultra-sônica, cerca de 30%, é relativa a uma formação uniforme e homogênea de gotículas menores originando um aerossol fino e intenso. Esse aerossol é produzido pela introdução da amostra líquida sobre um cristal em movimento vibracional. O nebulizador ultra-sônico é formado por três partes distintas: câmara de nebulização, cristal piezoelétrico colocado dentro da câmara e sistema de dessolvatação composto de tubo aquecido e condensador. As variáveis estudadas foram:

Temperatura de desolvatação: responsável pela não condensação da névoa produzida pelo cristal e pelo não resfriamento da porção central do plasma, em razão do aumento do volume de amostra submetida a excitação. As temperaturas escolhidas foram 140°C para aquecimento e 0°C pelo resfriamento.

Vazão da amostra: a amostra líquida é introduzida por bomba peristáltica e seu fluxo é responsável pela reprodutibilidade da medida. A vazão escolhida foi de 2,1 mL/min.

Distância do capilar: um tubo capilar rígido é colocado sobre o cristal oscilante, num ângulo de 45°, para que haja fluxo do líquido numa maior área do cristal. Sua distância é responsável pela eficiência da nebulização. A distância escolhida foi de 1 mm.

Vazão do gás de arraste: responsável pelo arraste do volume de névoa produzido pelo movimento vibracional do cristal até sua introdução no plasma. Esta variável traduz a sensibilidade do sistema, embora haja um compromisso da estabilidade do plasma e a vazão do gás de arraste. A vazão escolhida foi de 0,7 mL/min.

Acidez da amostra: o aumento de acidez da solução favorece a formação de gotículas menores e mais homogêneas, resultando em uma maior precisão analítica. A solução escolhida foi HCl 1,75 mol/L.

Na Tabela 3, são mostrados as linhas analíticas e os DL e BEC obtidos para os elementos escolhidos. Em função de uma melhor sensibilidade analítica indicada pelos DL e BEC obtidos, foi possível suas determinações, principalmente para Y, Yb e Ce, nas amostras sem a etapa de pré-concentração e separação em resinas de troca iônica comumente utilizada para estes elementos.^{5, 6, 11, 12}

Tabela 3 - Linhas analíticas utilizadas e DL e BEC obtidos para os elementos rastreadores

Elementos	Lambda (nm)	DL (mg/L)	BEC (mg/L)
Zr	343,823	0,0091	0,2140
Yb	369,408	0,0012	0,0999
Y	371,035	0,0002	0,0081
Ce	418,683	0,0216	0,5907

Amostras

Para auxílio na interpretação do comportamento das amostras no procedimento de abertura, foram preparadas lâminas petrográficas para determinação da mineralogia modal e aspectos texturais que podem influir no processo de abertura. Uma

descrição dos tipos de rochas escolhidas e demais dados oriundos da lâmina petrográfica são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Tipos de rochas, sua identificação e características geoquímicas apresentadas

Tipo de rocha	Ident.	Características geológicas
Riolito	Rhy 1	Rocha magmática efusiva ácida, constituída basicamente por feldspato alcalino, quartzo e plagioclásio, podendo ter, ainda, vidro e magnetita.
Granito	Gra 1	Rocha magmática plutônica de natureza ácida com granulção média a grossa, composta basicamente por feldspato potássio, quartzo, plagioclásio, biotita e zircão
Basalto	Bas 1	Rocha magmática efusiva de natureza básica, composta basicamente por plagioclásio, piroxênios e magnetita.
Diabásio	Dia 1	Rocha magmática hipoabissal de composição equivalente ao basalto, apenas com granulção mais grosseira.
Anfibolito	Anf 5	Rocha metamórfica de natureza básica (metamorfismo de basalto) constituída basicamente por plagioclásio e anfibólio.
Serpentinito	Ser 1	Rocha magnésiana composta basicamente por serpentinita. Resultante da hidratação ou metamorfismo de baixo grau sobre peidonito ou dunito.
Kimberlito	Kim 1	Rocha magmática de origem profunda e de natureza alcalino-explosiva, composta por olivina, granada magnésiana e piroxênios
Xisto 1	Sch 1	Rocha metamórfica de estrutura xistosa, composta por quartzo, oligoclásio cálcico, biotita, zircão, turmalina e rutílio.
Xisto 2	Sch 2	Rocha metamórfica aluminosa de estrutura xistosa, composta por quartzo, oligoclásio cálcico, biotita, muscovita, cianita, granada, estauroilita, zircão, turmalina, apatita e rutílio.

Mistura e proporção de ácidos

Rhy 1 - À exceção do tratamento At I, todos os procedimentos de abertura utilizados, aparentemente, dissolveram a amostra, isto é, nenhum resíduo foi observado. A quantidade de resíduo resultante do At I foi bastante pequena.

Gra 1 - Todos os procedimentos de abertura estudados, aparentemente, dissolveram a amostra, isto é, nenhum resíduo foi observado, embora as soluções referentes aos tratamentos At V e VI tenham resultado em soluções turvas.

Bas 1 - Todos os procedimentos de abertura estudados, aparentemente, dissolveram a amostra, isto é, nenhum resíduo foi observado. Os extratos resultantes dos tratamentos At IV, V e VI ficaram bastante turvos.

Dia 1 – Todos os procedimentos de abertura estudados, aparentemente, dissolveram a amostra, isto é, nenhum resíduo foi observado. Os extratos resultantes dos tratamentos At IV, V e VI ficaram bastante turvos.

Anf 5 – Os extratos resultantes dos tratamentos At IV, V e VI ficaram bastante turvos em virtude, talvez, de a temperatura de volatilização utilizada ter sido insuficiente para completa secura do HClO_4 , propiciando a formação de percloratos de baixa solubilidade ou, ainda, devido à não completa volatilização do HF, permanecendo em solução fluoretos de baixíssima solubilidade.

Ser 1 – Os tratamentos de ataque utilizados não foram efetivos, embora as amostras tenham sido quase que totalmente dissolvidas nos tratamentos At II, III e IV. Os extratos foram filtrados para separar resíduos. A natureza deste resíduo foi observada no microscópio, constatando-se alguns cristais de serpentinita intactos.

Kim 1 – À exceção do tratamento At I, todos os procedimentos de abertura estudados, aparentemente, dissolveram a amostra, isto é, nenhum resíduo foi observado. A quantidade de resíduo resultante do At I foi grande. Os extratos resultantes dos tratamentos At V e VI ficaram bastante turvos.

Sch 1 – Os procedimentos de ataque utilizados não foram efetivos, embora as amostras tenham sido parcialmente dissolvidas, os extratos tiveram de ser filtrados para separar resíduos. A natureza destes resíduos foi observada no microscópio, constatando-se vários minerais intactos, entre eles granada, zircão, turmalina e rutilo.

Sch 2 – Similarmente à amostra Sch 1, todos os procedimentos de ataque utilizados não foram efetivos. Embora as amostras tenham sido muito pouco atacadas, os extratos foram filtrados para separar resíduos. A natureza destes resíduos foi observada no microscópio, constatando-se vários minerais intactos, entre eles cianita, granada, estaurólita, zircão, turmalina e rutilo.

As Figuras 1-4 mostram os resultados obtidos para zircônio, cério, ítrio e itérbio em cada tipo de ataque. De forma geral, houve grandes variações nos resultados encontrados em função do tipo e proporção de ácidos utilizados na mistura. As amostras Rhy 1, Anf 5, Gra 1, Bas 1, Kim 1 e Dia 1 foram abertas com relativa facilidade pelas misturas de HClO_4 e HNO_3 com HF em diferentes proporções, à exceção do At I para as amostras Rhy 1 e Kim 1. As amostras Sch 1, Sch 2 e Ser 1 não foram totalmente dissolvidas com os tratamentos utilizados, embora as amostras Sch 1 e Ser 1 tenham sido bastante atacadas originando pouco material insolúvel no papel filtro. A amostra Sch 2 foi muito pouco atacada nos tratamentos utilizados. O comportamento das amostras Sch 1, Sch 2 e Ser 1 não causou surpresas devido à presença de grande quantidade de minerais refratários que foram observados, *a priori*, nas lâminas petrográficas. Uma análise microscópica dos resíduos filtrados destas amostras indica ataque parcial de alguns minerais, embora muitos tenham permanecido intactos, principalmente na amostra Sch 2.

Amostra	Teor de zircônio na rocha (ppm)					
	60/90 I	60/90 II	60/90 III	60/90 IV	60/90 V	60/90 VI
Tratam. °C						
Rhy 1	213.12	229.89	222.84	210.57	185.34	201.14
Kim 1	192.79	240.99	173.82	202.85	175.95	169.98
Bas 1	232.25	246.25	242.02	223.45	173.72	218.52
Dia 1	144.19	199.95	163.30	119.25	135.86	150.39
Anf 5	12.57	29.30	13.35	22.39	11.08	12.37
Gra 1	57.50	81.40	81.47	62.73	68.88	69.97
Ser 1	10.96	11.87	11.79	10.74	8.54	8.40
Sch 1	28.54	43.12	42.95	21.54	31.29	25.24
Sch 2	30.50	41.15	41.11	30.50	43.11	37.08

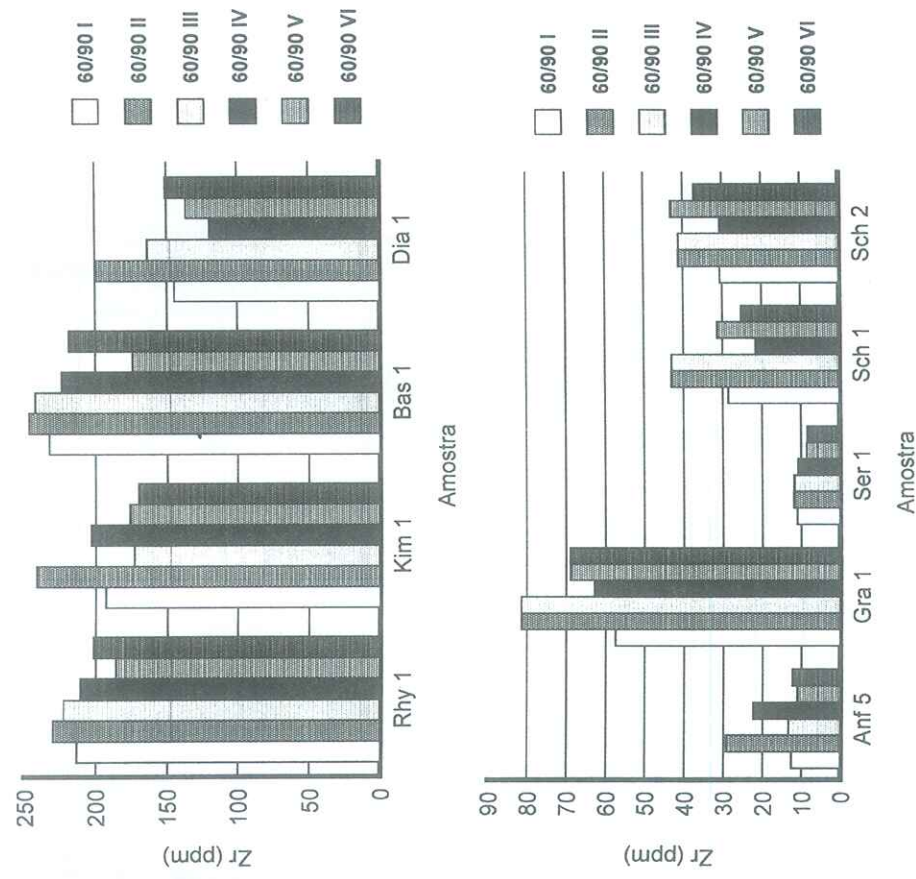


FIGURA 1 – Teores de zircônio determinados nas amostras-teste. Os dados são representados na forma de tabela e de gráfico de barras.

Amostra	Teor de cério na rocha (ppm)					
	60/90 I	60/90 II	60/90 III	60/90 IV	60/90 V	60/90 VI
Tratam. °C						
Rhy 1	79.21	88.01	66.09	81.82	74.56	82.90
Kim 1	464.54	494.17	446.09	489.12	475.86	440.21
Bas 1	77.35	75.96	82.68	74.73	72.79	73.39
Dia 1	55.74	62.90	56.02	55.20	55.18	54.92
Anf 5	4.91	8.25	3.29	7.79	6.33	5.99
Gra 1	175.89	225.01	185.70	204.16	184.98	184.60
Ser 1	0.50	0.86	0.19	0.93	0.80	0.79
Sch 1	31.94	33.17	30.73	27.62	41.91	39.10
Sch 2	22.04	15.84	13.77	31.53	35.24	30.18

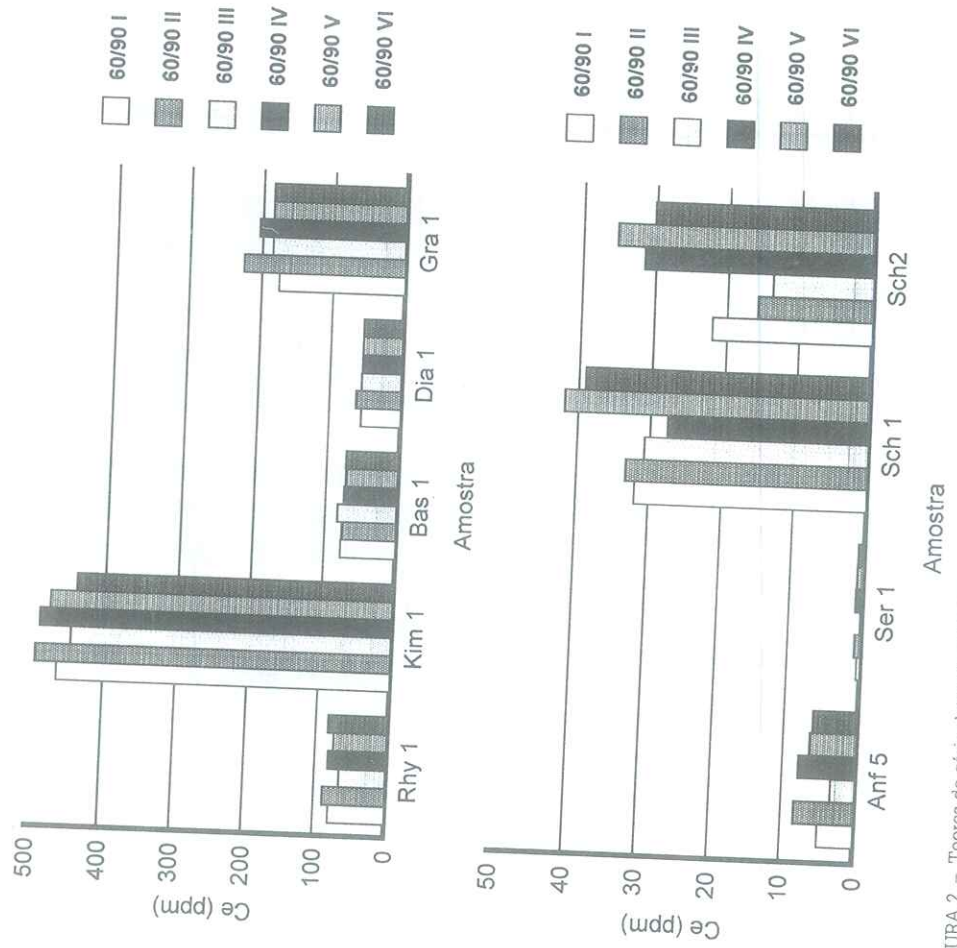


FIGURA 2 - Teores de cério determinados nas amostras-teste. Os dados são representados na forma de tabela e de gráfico de barras.

Amostra	Teor de ítrio na rocha (ppm)					
	60/90 I	60/90 II	60/90 III	60/90 IV	60/90 V	60/90 VI
Tratam. °C						
Rhy 1	33.31	33.56	32.57	33.73	30.57	33.84
Kim 1	11.31	11.93	11.78	13.97	12.03	12.07
Bas 1	29.15	29.20	29.18	28.17	29.31	29.10
Dia 1	27.07	27.89	27.70	28.17	26.17	26.36
Anf 5	17.28	17.72	18.18	18.68	17.42	17.38
Gra 1	42.17	43.49	38.14	43.88	43.29	42.97
Ser 1	0.39	0.89	0.39	1.00	0.90	0.80
Sch 1	18.96	18.67	21.47	18.05	18.88	15.52
Sch 2	11.61	12.71	12.39	14.19	13.19	12.43

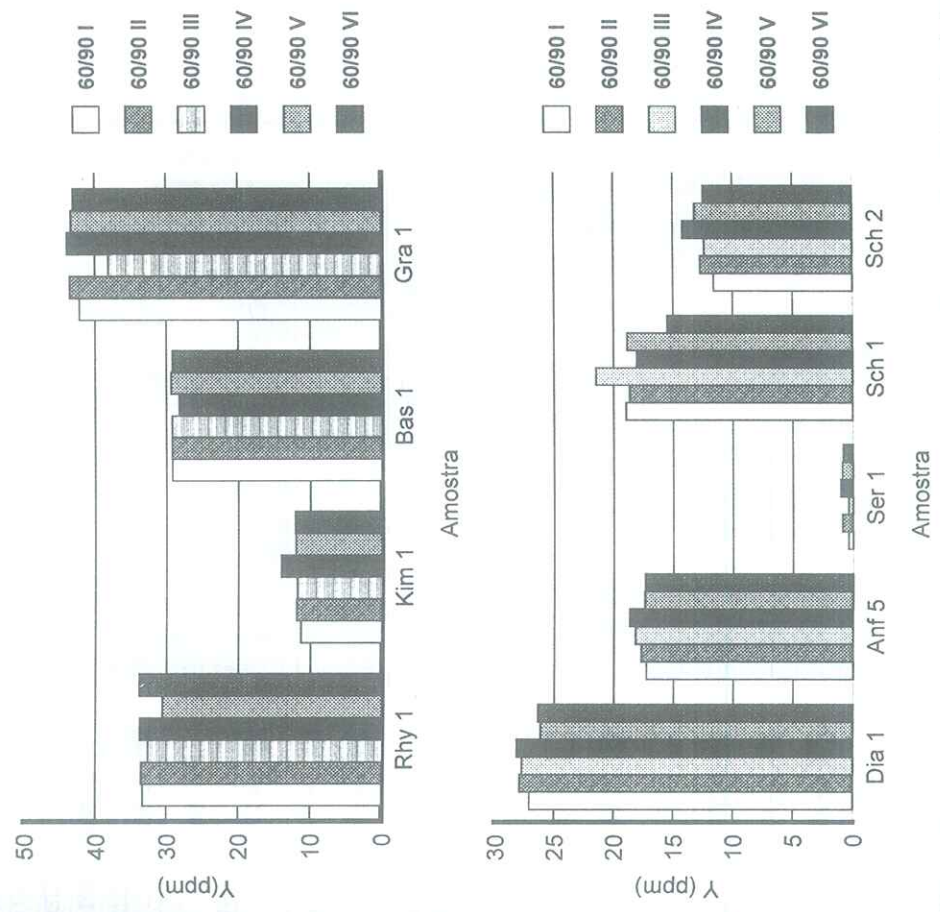


FIGURA 3 - Teores de ítrio determinados nas amostras-teste. Os dados são representados na forma de tabela e de gráfico de barras.

Como a temperatura e o tempo de ataque/volatilização foram mantidos constantes, pode-se inferir que o tipo e a proporção de ácidos utilizados no procedimento de ataque são bastante importantes. Isto pode ser evidenciado analisando-se a Figura 1, relativa ao teor de zircônio. Para os outros elementos, esta variação nos teores também pode ser verificada, só que em menores proporções. Pôde-se observar, ainda, que os tratamentos At IV, V, VI, relativos à utilização de HClO₄ na mistura, geraram extratos turvos, principalmente quanto ao aumento da proporção de HClO₄ na mistura. Desta forma, decidiu-se utilizar os At II e IV, no estudo da temperatura de ataque e solubilização.

Temperatura de ataque/volatilização

Todos os teores dos elementos rastreadores encontrados para os diferentes tratamentos de temperatura de ataque/volatilização são mostrados nas Tabelas 5-8. Os dados relativos à porcentagem de recuperação dos elementos rastreadores são mostrados nas Figuras 5-8, na forma de gráficos de barras. Os índices de porcentagem de recuperação foram calculados dividindo-se o resultado médio de cada elemento obtido no tratamento At II* pelo resultado médio do mesmo elemento para os outros ataques, multiplicando-se o resultado da divisão por 100.

Tabela 5 - Teores de zircônio encontrados e os índices percentuais de recuperação dos tratamentos em relação ao ataque/fusão (60/60*)

Amostra	Teor de zircônio na rocha (ppm)									
	60/60*	45/45 II	60/60 II	60/60 IV	60/60 I	60/90 I	60/90 II	90/90 II	90/90 IV	60/120 IV
Rhy 1	229,55	201,68	204,30	209,07	229,69	210,57	222,96	208,24	175,04	
Kim 1	241,47	229,27	231,65	195,69	240,99	202,86	196,02	206,83	203,30	
Bas 1	246,20	243,79	235,33	188,14	246,25	223,45	242,15	224,28	167,19	
Dia 1	200,07	191,82	177,29	79,77	199,96	119,25	163,30	146,94	127,74	
Anf 5	29,40	26,67	28,34	17,54	29,30	22,39	23,40	23,28	17,88	
Gra 1	81,90	78,24	73,73	64,36	81,40	62,73	81,40	69,69	75,02	
Ser 1	24,80	12,10	10,89	11,58	11,87	10,74	11,97	10,25	12,13	
Sch 1	122,68	35,03	38,39	32,39	43,12	21,54	43,12	45,92	32,43	
Sch 2	94,28	48,48	42,00	22,21	41,45	30,50	41,15	35,99	35,11	

Amostra	Recuperação de zircônio (%)									
	45/45 II	60/60 II	60/60 IV	60/60 I	60/90 I	60/90 II	90/90 II	90/90 IV	60/120 IV	
Rhy 1	87,86	89,00	91,08	100,15	91,73	97,13	90,72	76,25		
Kim 1	94,95	95,93	81,04	99,90	84,01	81,18	85,65	84,19		
Bas 1	99,02	95,58	76,54	100,02	90,76	98,35	91,10	67,91		
Dia 1	95,88	88,61	39,87	99,94	59,60	81,62	73,44	63,85		
Anf 5	90,71	96,39	59,66	99,86	76,16	79,59	79,18	60,82		
Gra 1	95,53	90,02	78,58	99,39	76,59	99,39	85,09	91,60		
Ser 1	48,79	43,91	46,69	47,66	43,31	48,27	41,33	48,91		
Sch 1	28,55	31,29	26,40	35,15	17,56	36,15	37,43	26,43		
Sch 2	51,42	44,55	23,56	43,96	32,56	43,65	38,17	37,24		

Amostra	Teor de itérbio na rocha (ppm)											
	60/90 I	60/90 II	60/90 III	60/90 IV	60/90 V	60/90 VI						
Rhy 1	3.37	3.60	3.45	3.15	3.00	3.28						
Kim 1	1.17	1.25	1.15	1.02	1.00	1.06						
Bas 1	2.99	3.19	3.09	2.00	2.14	2.01						
Dia 1	2.78	3.29	2.98	2.25	2.18	2.03						
Anf 5	1.98	2.25	2.09	1.80	1.98	1.80						
Gra 1	4.17	4.50	4.19	3.74	3.78	3.79						
Ser 1	0.59	0.25	0.59	0.30	0.40	0.42						
Sch 1	0.80	0.79	0.79	0.66	0.90	0.62						
Sch 2	0.79	0.98	0.98	0.99	0.98	0.99						

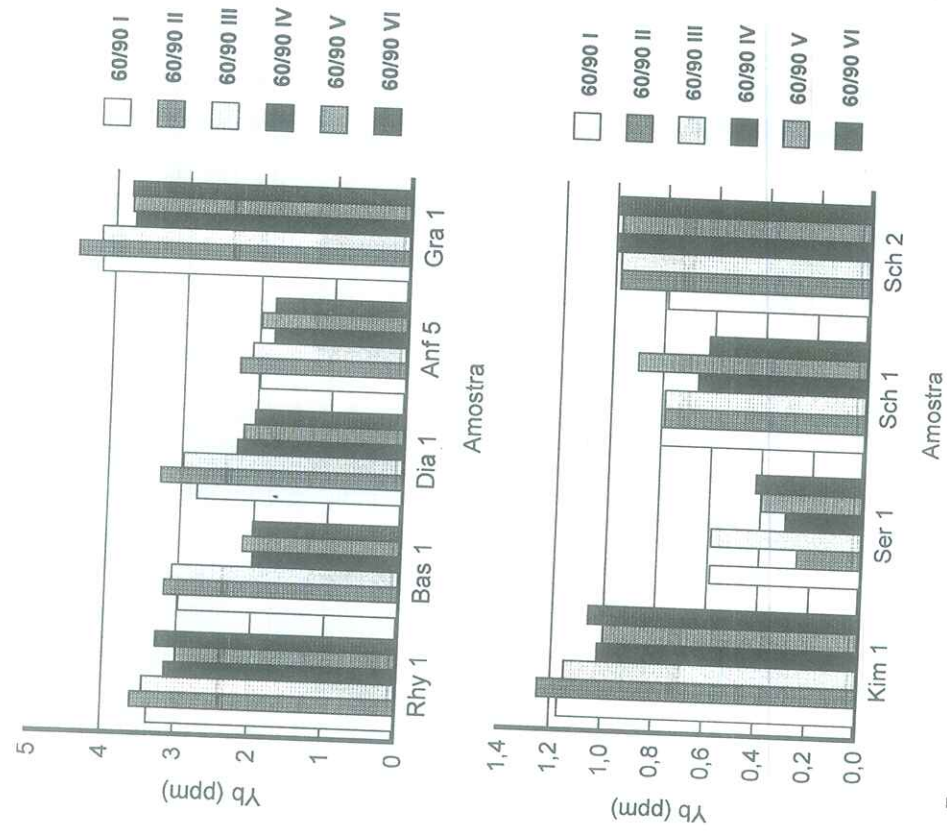


FIGURA 4 - Teores de itérbio determinados nas amostras-teste. Os dados são representados na forma de tabela e de gráfico de barras.

Tabela 6 - Teores de cério encontrados e os índices percentuais de recuperação dos tratamentos em relação ao ataque/fusão (60/60*)

Amostra	Teor de cério na rocha (ppm)								
	60/60*	45/45 II	60/60 II	60/60 IV	60/90 II	60/90 IV	90/90 II	90/90 IV	60/120 IV
Rhy 1	87,71	84,66	86,83	84,46	86,01	81,82	80,77	20,39	80,14
Kim 1	493,21	484,40	487,13	385,17	494,17	488,21	480,12	385,21	471,17
Bas 1	76,74	72,88	69,03	72,22	75,96	74,73	74,70	56,15	68,48
Dia 1	62,68	61,37	60,96	55,88	62,90	55,20	55,38	57,19	55,81
Anf 5	8,32	6,78	7,24	6,18	8,25	7,79	6,94	6,85	6,13
Gra 1	224,08	212,77	217,01	210,14	225,01	224,16	202,61	218,02	207,91
Ser 1	1,80	0,00	0,20	0,19	0,86	0,93	0,86	0,65	0,89
Sch 1	72,76	40,01	40,12	49,81	33,17	27,62	33,17	32,69	32,17
Sch 2	41,34	10,68	31,01	32,46	15,84	21,33	15,84	16,99	23,44

Tabela 8 - Teores de itérbio encontrados e os índices percentuais de recuperação dos tratamentos em relação ao ataque/fusão (60/60*)

Amostra	Teor de itérbio na rocha (ppm)								
	60/60*	45/45 II	60/60 II	60/60 IV	60/90 II	60/90 IV	90/90 II	90/90 IV	60/120 IV
Rhy 1	3,56	3,19	3,19	3,19	3,60	3,15	3,54	3,33	2,99
Kim 1	1,30	1,19	0,99	0,99	1,25	1,02	0,99	1,19	1,18
Bas 1	3,20	3,16	3,13	2,76	3,19	2,00	2,20	3,19	2,56
Dia 1	3,28	3,28	3,19	2,70	3,29	2,25	2,15	2,80	2,98
Anf 5	2,20	2,19	2,30	1,99	2,25	1,80	1,77	2,28	2,15
Gra 1	4,57	3,79	4,07	4,17	4,50	3,74	3,99	4,13	4,29
Ser 1	0,40	0,40	0,20	0,39	0,25	0,30	0,25	0,30	0,36
Sch 1	2,51	0,79	0,73	0,80	0,79	0,66	0,79	0,96	0,98
Sch 2	1,86	0,99	0,95	0,92	0,98	0,99	0,98	0,98	0,89

Tabela 7 - Teores de itrio encontrados e os índices percentuais de recuperação dos tratamentos em relação ao ataque/fusão (60/60*)

Amostra	Teor de itrio na rocha (ppm)								
	60/60*	45/45 II	60/60 II	60/60 IV	60/90 II	60/90 IV	90/90 II	90/90 IV	60/120 IV
Rhy 1	34,37	34,74	33,25	33,95	34,99	33,91	33,56	33,73	32,10
Kim 1	14,67	13,29	13,45	13,65	14,29	13,85	11,93	13,97	13,36
Bas 1	29,78	29,80	29,93	27,62	29,90	28,27	29,20	28,17	29,12
Dia 1	28,06	28,56	28,09	25,82	28,96	25,91	27,89	28,99	26,88
Anf 5	20,00	17,32	18,01	16,71	18,12	17,39	17,72	18,68	16,84
Gra 1	47,48	38,92	45,40	45,69	47,47	45,18	43,49	44,88	47,74
Ser 1	1,20	1,19	0,98	0,99	1,21	1,07	0,89	1,00	0,99
Sch 1	21,97	16,72	21,71	20,27	21,18	13,08	18,67	18,05	20,27
Sch 2	14,47	14,17	14,66	12,72	14,79	12,61	12,71	14,19	13,69

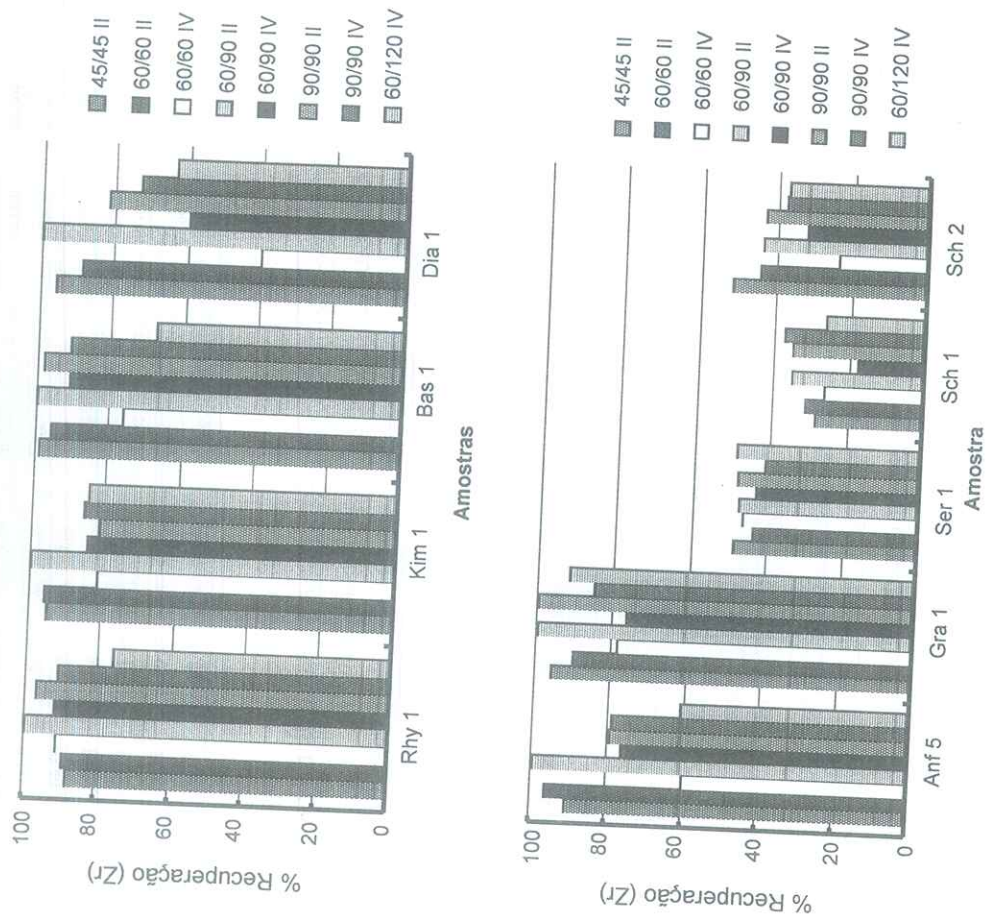


FIGURA 5 - Índices de porcentagem de recuperação de Zr pra as amostras-teste. Os índices de porcentagem foram obtidos em relação ao At II* (extratos ácido e fundido combinados).

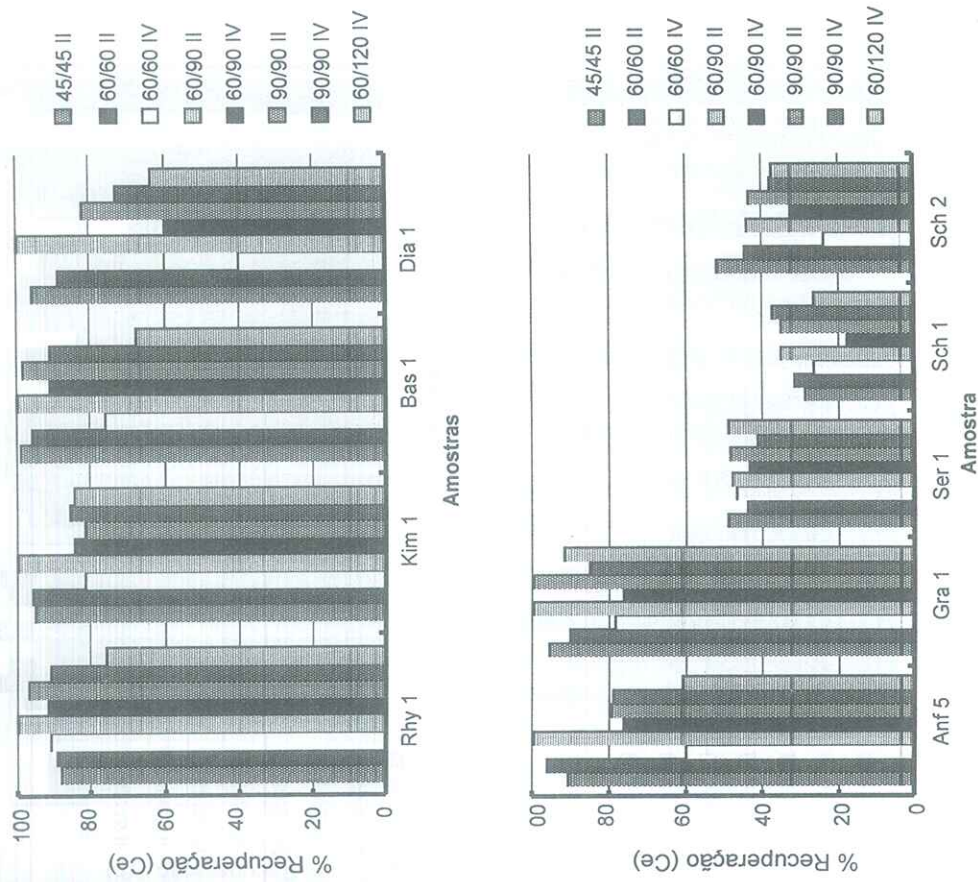


FIGURA 6 - Índices de porcentagem de recuperação de Ce para as amostras-teste. Os índices de porcentagem foram obtidos em relação ao At II* (extratos ácido e fundido combinados).

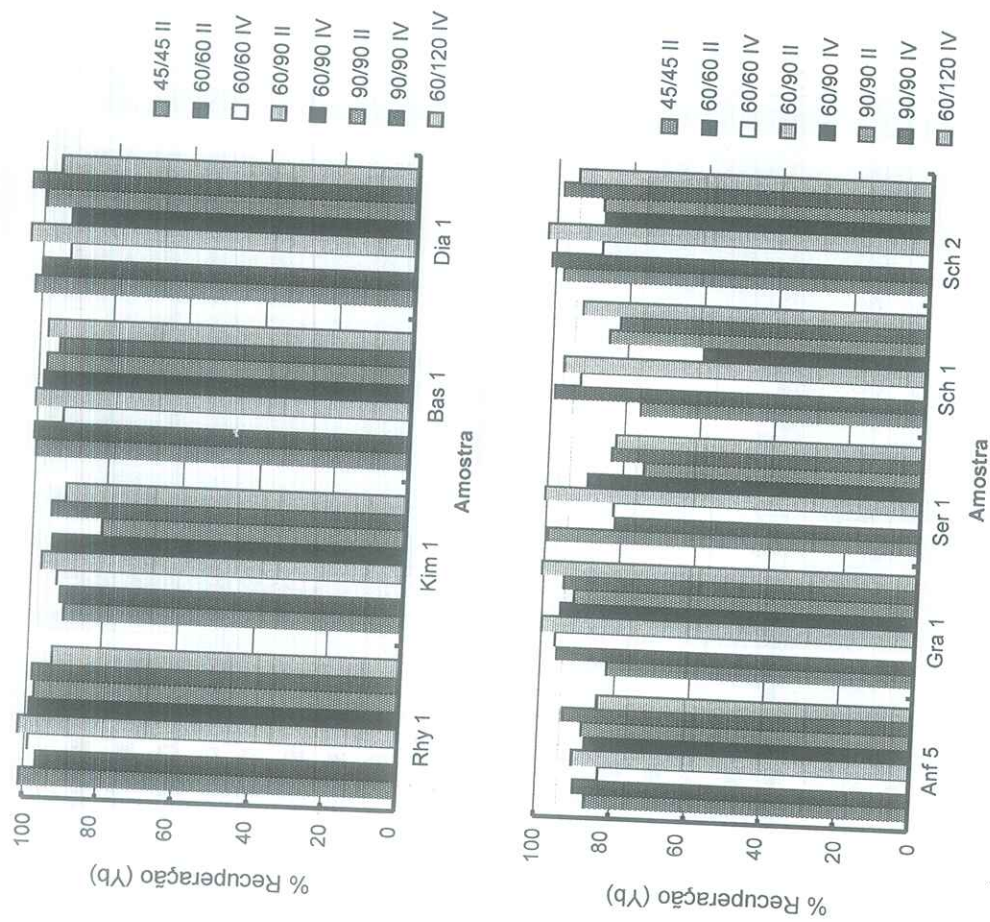


FIGURA 7 - Índices de porcentagem de recuperação de Y para as amostras-teste. Os índices de porcentagem foram obtidos em relação ao At II* (extratos ácido e fundido combinados).

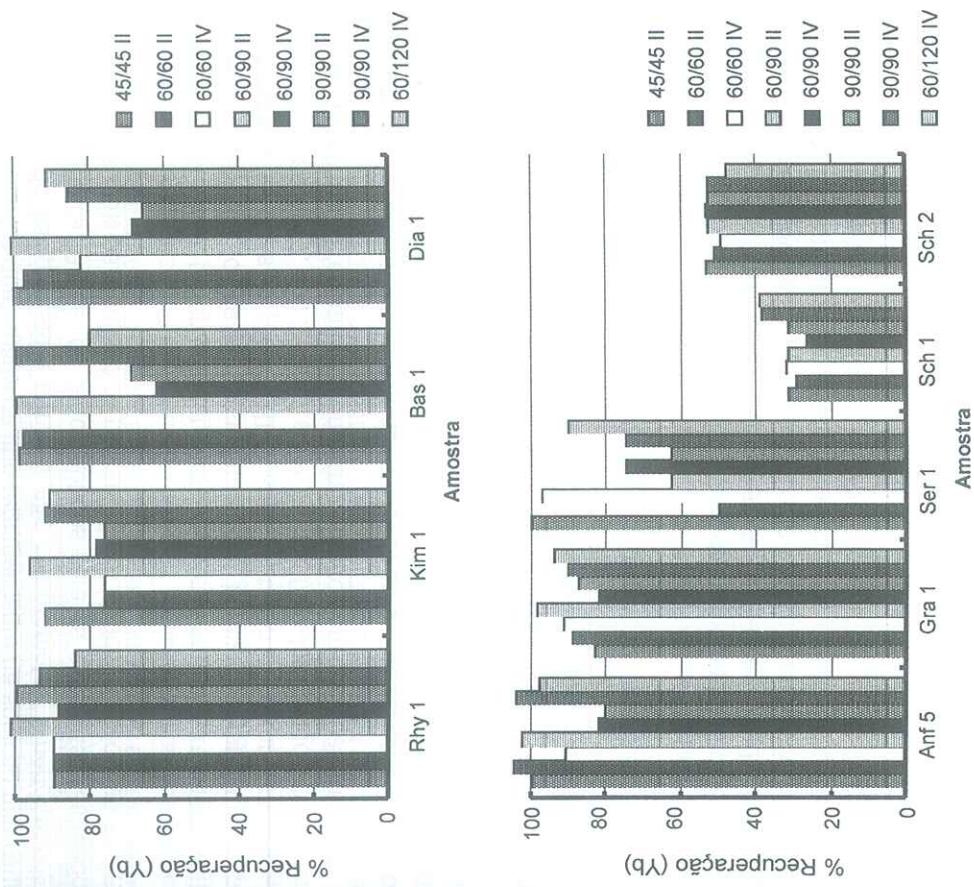


FIGURA 8 - Índices de porcentagem de recuperação de Yb para as amostras-teste. Os índices de porcentagem foram obtidos em relação ao At II* (extratos ácido e fundido combinados).

Temp. 60/60°C + Fusão do resíduo - Este tratamento foi utilizado apenas para o At II. O tempo médio de ataque/solubilização na etapa ácida foi de 4 horas. O tempo médio da etapa de filtração e fusão do resíduo com 50 mg de metaborato de lítio e posterior solubilização da massa fundida foi de 2 horas, perfazendo um tempo total médio de 6 horas por amostra. Todos os extratos combinados ficaram limpidos. É importante ressaltar que a quantidade de lítio remanescente na solução não causou alteração do valor do *background* e também não comprometeu a *performance* da nebulização ultra-sônica. Ainda, os dados obtidos para os elementos rastreadores foram considerados reais para cálculo de porcentagem da recuperação para as outras temperaturas.

Temp. 45/45°C - Este tratamento foi utilizado apenas para o tratamento At II. O tempo médio de ataque foi de aproximadamente 6 horas. O tempo médio para secagem completa das duas porções de HNO₃ acrescentadas foi de aproximadamente 2 horas. As amostras *Sch 1, Sch 2, Kim 1 e Ser 1* foram filtradas devido à presença de material não dissolvido. O restante das amostras resultou em soluções límpidas.

Temp. 60/60°C - O tempo médio de ataque foi de aproximadamente 4 horas para o tratamento At II e de 14 horas para o tratamento At IV. O tempo médio de secagem foi de aproximadamente 1 hora para o At II e de 10 horas para o At IV. As amostras *Sch 1, Sch 2 e Ser 1* foram filtradas devido à presença de material insolúvel oriundo dos At II e At IV. Para o tratamento At IV, as soluções referentes às amostras *Anf 5, Bas 1 e Dia 1* ficaram turvas, permanecendo turvas mesmo após filtração, embora não tenha sido observado no papel filtro resíduo de amostra não atacada. A turbidez talvez seja relativa de fluoretos que não foram completamente volatilizados devido à baixa temperatura utilizada.

Temp. 60/90°C - O tempo médio de ataque foi de aproximadamente 4 horas para o tratamento At II e de 14 horas para o tratamento At IV. O tempo médio de secagem foi de aproximadamente 30 minutos para o At II e de 8 horas para o At IV. As amostras *Sch 1, Sch 2 e Ser 1* foram filtradas devido à presença de material insolúvel oriundo ao At II e At IV. Similarmente ao *Temp. 60/60°C*, no tratamento At IV as amostras *Anf 5, Bas 1 e Dia 1* produziram soluções escuras.

Temp. 90/90°C - O tempo médio de ataque foi de aproximadamente 1 hora e 30 minutos para o tratamento At II e de 6 horas para o At IV. O tempo médio para volatilização completa foi de 30 minutos para At II e de 8 horas para o At IV. As amostras *Dia 1, Anf 5, Ser 1, Kim 1, Sch 1 e Sch 2* tiveram de ser filtradas devido à presença de material insolúvel oriundo do At II, e das amostras *Sch 1, Sch 2 e Ser 1* no At IV. Apenas as amostras *Bas 1 e Dia 1* geraram soluções turvas no At IV.

Temp. 60/120°C - Este tratamento foi utilizado apenas para o At IV. O tempo médio de ataque foi de 14 horas e o de secagem, de 4 horas. As amostras *Bas 1 e Dia 1* originaram soluções turvas. As soluções turvas foram filtradas e o resíduo obtido foi submetido à análise por difração de raios X. No difratograma obtido foram

identificados fluoretos de sódio, magnésio, alumínio e cálcio formados durante o procedimento de ataque. As amostras *Sch 1, Sch 2 e Ser 1* originaram resíduos de minerais não atacados, já identificados anteriormente.

Pela análise dos dados relativos aos índices de recuperação, pode-se inferir que as amostras *Anf 5, Gra 1, Bas 1 e Dia 1* são abertas com certa facilidade quando se utiliza mistura ácida composta de HF e HNO₃ em qualquer proporção e em temperaturas de ataque não superiores a 90°C. Em temperaturas superiores a 90°C, a velocidade de volatilização da mistura ácida ou de algum componente é maior que sua velocidade de ataque, resultando em abertura incompleta nestes tipos de rocha. Muitos trabalhos reportam à necessidade de duas ou mais adições da mistura ácida para completa dissolução de rochas similares às amostras citadas anteriormente; contudo, acreditamos que esta necessidade se processe em virtude de utilização de temperatura de ataque superior a 90°C.

As amostras da *Kim 1 e Rhy 1* apenas não foram atacadas pela mistura quando a proporção de HF:HNO₃ foi inferior a 3:1, mesmo em temperaturas de ataque menores que 50°C, indicando a importância da proporção dos ácidos nas amostras que contêm minerais de difícil solubilização.

O problema de turbidez dos extratos por excesso de HF é bastante conhecida na literatura, bastando adicionar H₃BO₃ e reaquecer o extrato até total clareamento da solução. Outrossim, esta turbidez pode indicar a formação de fluoretos ou percloratos de baixa solubilidade no extrato, pela volatilização incompleta do HClO₄, ou até mesmo as duas coisas; isto é, a secagem incompleta do HClO₄ permitiria a permanência de teores residuais de fluoreto em solução, propiciando a formação de fluoretos e percloratos de baixa solubilidade. Análises dos resíduos retidos no filtro por difração de raios X indicaram a presença de mistura de fluoretos de cálcio, potássio, sódio, magnésio e alumínio. De qualquer forma, dada a dificuldade de utilização do HClO₄, relativo à possível presença de matéria orgânica na amostra e, ainda, o elevado tempo para um completo ataque com este tipo de ácido, decidiu-se pela sua não utilização, uma vez que seu índice de porcentagem de recuperação não foi maior do que pela mistura HF:HNO₃.

Os índices de porcentagem de recuperação relativos ao tratamento At II para o zircônio evidencia a importância da temperatura de ataque/volatilização no procedimento de abertura das amostras que foram completamente abertas. Para este mesmo elemento, o baixo índice de recuperação para as amostras não completamente abertas confirma a natureza refratária dos compostos que contêm zircônio e que fazem parte da composição química da rocha. Neste caso, a utilização das informações referentes às lâminas petrográficas antes da decisão do procedimento de dissolução a ser utilizado é de extrema importância.

Para as amostras *Sch 1, Sch 2 e Ser 1*, apenas o procedimento de abertura combinando ataque ácido e fusão com metaborato é capaz de proceder à abertura

completa dos minerais contidos nestas amostras. Observações semelhantes podem ser feitas para o cério, ítrio e itérbio, apenas este efeito não é tão evidente. Desta forma, o procedimento de dissolução otimizado para análise de macro e micro componentes nas rochas por ICP-AES passa, necessariamente, por um extrato combinado de ataque ácido/fusão nas proporções e temperaturas escolhidas. É importante frisar aqui que a quantidade de 50 mg de LiBO_2 no extrato solubilizado foi suficiente para fundir todo o resíduo remanescente da amostra de características mais refratárias, a Sch 2, e que esta quantidade, referente à adição de cerca de 1g LiBO_2/L , não modifica o valor médio do *background* e nem sequer causa interferência no ICP. Entretanto, o incremento da etapa de fusão do resíduo filtrado aumenta consideravelmente o tempo de preparo dos extratos das amostras para análise.

Tratamento de ataque ácido/fusão alcalina otimizado

Etapa 1 - ataque ácido

Em béquer de teflon previamente fervido com HNO_3 conc., limpos em água e secos em estufa, pesar uma porção de 250 mg da amostra de rocha pulverizada. Com cuidado, utilizando proveta de teflon, adicionar 20 ml da mistura ácida (3 HF:1 HNO_3). Agitar e tampar o béquer, deixado em temperatura ambiente por 12 horas (pernoite).

Colocar o béquer, sem tampa, em placa de aquecimento estabilizada em 60°C até secar a mistura ácida (cerca de 6 horas). Adicionar 5 ml de HNO_3 conc., aumentando a temperatura da placa para 90°C. Manter o béquer na referida placa até secar a solução (cerca de 2 horas). Dissolver os sais formados com 15 ml de solução de HCl 1,75 mol/L a quente.

Filtrar a solução em papel filtro "Ahsless", coletando o filtrado em balão volumétrico de 50 ml.

Etapa 2 - fusão alcalina

Lavar o papel filtro com água. Dobrar e colocar o papel em cadinho de platina, adicionar algumas gotas de etanol e queimar em mufla, levando-o em seguida a cinzas na temperatura de 1.000°C. Esfriar o cadinho, mantendo-o em dessecador.

Adicionar 50 mg de LiBO_2 , misturar "intimamente" e levar à mufla estabilizada para 1.000°C por 30 minutos. Dissolver a massa fundida com 20 ml de HCl 1,75 mol/L a quente sob agitação magnética. Juntar a solução obtida à solução filtrada e completar o volume à mesma solução.

Conclusão

A normatização de um procedimento de abertura de rochas silicáticas passa, obrigatoriamente, por duas etapas: ataque químico com mistura ácida de HF:HNO₃ complementado por fusão com LiBO_2 , acondicionando as soluções obtidas nestas etapas em um único extrato. Entretanto, o incremento da etapa de fusão aumenta demasiadamente a manipulação e o tempo de ataque. Podemos inferir que a necessidade de fusão é para determinados tipos de rochas que contêm compostos refratários, por exemplo granada, cromita, zircão, entre outros; mas, para uma grande parte das rochas silicáticas, a etapa de fusão não é necessária. Para estas rochas, os tipos e a proporção dos ácidos na mistura e as temperaturas de ataque/volatilização otimizados são de extrema importância. Para outros tipos de rochas pode-se obter a priori a natureza dos compostos pela análise das lâminas petrográficas, escolhendo o complemento da etapa de fusão com metaborato de lítio. Dessa forma, o conhecimento prévio das amostras é de extrema importância na definição do processo de solubilização das amostras de rochas.

Agradecimento

Os autores agradecem à FAPESP, pela bolsa de pós-doutorado concedida a Oscar Bahia Filho, e à FINEP, pelo suporte financeiro.

BAHIA FILHO, O. et al. Procedure optimization of silicate rocks dissolution in open vessels for ICP-AES analysis. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v.21, p.19-42, 1996.

■ **ABSTRACT:** The main variables found on procedure of the dissolution silicate rocks using acid dissolution in teflon open vessel for analysis of micro elements by ICP-AES has been determined. The results obtained for some samples showed strong dependence of the rock mineralogical composition, then it was recommended an alkaline fusion step after acid dissolution. The decomposition procedure use 20 ml of an acid mixture of HF:HNO₃ in the proportion 3:1 for a fraction of 250 mg pulverized sample. The recommended temperatures were 60°C for attack and 90°C for acid volatilization. The fusion step with 50 mg LiBO_2 at 1000°C may be used if non-attacked residue is observed in the solution. The whole time was 6 h per sample. Nine types of silicate rocks that show mineralogical and chemical different compositions were chosen for obtaining the optimization of the variables. The elements used were Ce, Y, Yb and Zr. In addition, ultrasonic nebulization has been used. The percentual standard deviations obtained for five determinations were 0.7 and 1.4 for triplicate samples. The mineralogical and textural information from the petrographical analysis of the samples indicated the need of increasing the fusion step on the optimized procedure.

■ **KEYWORDS:** Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; silicate rock analysis; dissolution of geological matrix; ultrasonic nebulization, analytical geochemistry.

- 1 BAHIA FILHO, O. *Determinação de compostos insolúveis de titânio, vanádio e nióbio em aços de baixa-liga por ICP-AES utilizando dissolução eletroquímica à potencial controlado em fluxo*. São Carlos, 1994. 133p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 2 BAHIA FILHO, O., MORENO, M. M. T., NARDY, A. J. R., OLIVEIRA, M. A. F. Utilização de nebulizador ultrassônico para determinação de elementos terras-raras, escândio e ítrio em amostras de rochas por ICP-AES. *Anais do 38º Congresso Brasileiro de Geologia*, 1994.
- 3 BOCK, R. *A handbook of decomposition methods in analytical chemistry*. Blackie: Glasgow, 1979. 144p.
- 4 COUTINHO, C. A., PEREIRA, M. C., OLIVEIRA, R. C. Determinação da composição química do aço baixa e média liga por espectrometria de plasma acoplado indutivo. *Anais I Seminário da COQUIM*, 1984, p.183.
- 5 CROCK, J. G., LICHTER, F. E., WILDEMAK, T. R. The group separation of the rare earth elements and yttrium from geologic materials by cation-exchange chromatography. *Geol. Chem.*, v.45, p.149-51, 1984.
- 6 DUTRA, C. V. Preliminary rare-earth determination on 14 brazilian and one venezuelian reference geological materials. *Geochim. Brasil.*, v.3, n.2, p.81-91, 1989.
- 7 JARVIS, I., JARVIS, K. E. Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends. *Chem. Geol.*, v.95, n.1, p.1-33, 1992.
- 8 KERR, P. F. *Optical Mineralogy*. 4.ed. New York: McGraw-Hill, 1977. 492p.
- 9 NAKASHIMA, S., STURGEON, R. E., WILLIE, S. N., BERMAN, S. S. Acid digestion of marine sample for trace-element analysis using microwave heating. *Analyst (London)*, v.113, p.159-63. 1988.
- 10 POTTS, P. J. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. London: Blackie, 1987. 700p.
- 11 WALSH, J. N., BUCKLEY, F., BARKER, J. The simultaneous determination of the rare-earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry. *Chem. Geol.*, v.33, p.141-53, 1981.
- 12 WATKINS, P. J., NOLAN, J. Determination of rare-earth elements, yttrium, scandium and hafnium using cation-exchange separation and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Chem. Geol.*, v.95, p.131-39. 1992.

Recebido em 12.4.1995.

Aceito em 5.6.1995.