

# **Decomposição de amostras de minério de ferro utilizando forno de micro-ondas para a determinação de ferro**

## **Decomposition of iron ore samples using a microwave oven for the determination of iron**

**Lucilene Santana de Oliveira**

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica em Química

**Manuel Castro Carneiro**

Supervisor, Químico

### **Resumo**

A etapa de decomposição de amostras é a mais crítica e demorada de um método analítico, apresenta o maior custo da análise e onde se cometem mais erros. O emprego de um forno de micro-ondas para a decomposição de amostras é uma alternativa aos procedimentos convencionais já que permite o uso de temperaturas mais elevadas, com conseqüente aumento do poder oxidante dos ácidos utilizados; reduz o tempo de preparo das amostras e os problemas associados com perdas dos componentes mais voláteis e contaminação. O estudo apresentado nesse trabalho indicou que o método convencional de aquecimento em placa elétrica utilizado para a decomposição de amostras de minério de ferro e determinação de Fe total por dicromatometria pode ser substituído por um método envolvendo forno de micro-ondas e determinação por espectroscopia de absorção atômica com chama devido às inúmeras vantagens apresentadas nesse último método. Precisão e recuperações foram  $\leq 2\%$  e  $\geq 95,2\%$ , respectivamente.

**Palavras chave:** minério de ferro; determinação de ferro total; forno de micro-ondas.

### **Abstract**

The step of sample decomposing is the most critical and time-consuming of an analytical method, presenting the highest cost of analysis and more errors are committed. The use of a microwave oven for the decomposition of samples is an alternative to conventional procedures since it allows the use of higher temperatures, with consequent increase of the oxidizing power of the acids used; reduces the sample preparation time and the problems associated with losses of the more volatile components and contamination. The study presented in this work indicated that the conventional electric plate heating method used for the decomposition of iron ore samples and determination of total Fe by dichromatometry can be replaced by a method involving microwave oven and determination by flame atomic absorption spectroscopy due to the numerous advantages presented in this last method. Accuracy and recoveries were  $\leq 2\%$  and  $\geq 95.2\%$ , respectively.

**Keywords:** iron ore; determination of total iron; microwave oven.

## 1. Introdução

Os minérios de ferro brasileiros são majoritariamente hematíticos, constituídos basicamente por hematita, magnetita, goethita, além de alguns minerais de ganga, principalmente quartzo. Esses minérios representam uma importante parcela na economia mundial e nacional, principalmente como matéria-prima para o aço, que é largamente utilizado em diversos setores. Portanto, a caracterização química e física de minérios é uma etapa fundamental para o aproveitamento de um recurso mineral de forma otimizada, pois fornece ao engenheiro os subsídios necessários ao correto dimensionamento da rota de processo, otimizando o rendimento global de uma planta.

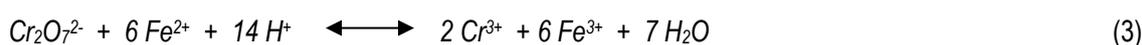
A caracterização química das amostras sólidas envolve basicamente duas etapas: (i) decomposição da amostra e (ii) determinação do (s) analito (s). A etapa de decomposição de amostras é a etapa mais crítica e demorada de um método analítico, onde se cometem mais erros e apresenta o maior custo da análise. Atualmente, são encontrados na literatura diferentes métodos de decomposição de amostras geológicas para a caracterização química. Um dos métodos mais antigos e utilizados é a decomposição por via úmida. Geralmente, é utilizado um ácido ou uma mistura de ácidos minerais, aquecidos, em frascos abertos ou fechados. A decomposição por via úmida em frascos abertos apresenta como vantagem a utilização de uma grande massa de amostra. Entretanto, apresenta desvantagens tais como o risco de contaminação pelo meio externo e a perda de analitos voláteis. Por outro lado, frascos fechados permitem o uso de temperaturas mais elevadas, com consequente aumento do poder oxidante dos ácidos utilizados e com menor risco da perda de analitos por volatilização. Desta forma, o emprego de micro-ondas como fonte de energia para a decomposição de amostras apresenta-se hoje, como uma alternativa aos procedimentos convencionais já que reduz o tempo de preparo das amostras e os problemas associados com perdas dos componentes mais voláteis e contaminação.

Define-se como energia micro-ondas, a faixa do espectro eletromagnético que compreende comprimentos de onda entre 0,1 a 100 cm. Esta energia é uma radiação eletromagnética não ionizante que provoca o movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna. Devido a esse mecanismo de "stress" induzido, ocorre o aquecimento, não por fontes externas, mas sim pela interação entre as micro-ondas e as moléculas polares da solução-amostra.

A dicromatometria é muito utilizada para a determinação de ferro em solução. O reagente titulante é o dicromato de potássio que não é um agente oxidante tão poderoso quanto o permanganato de potássio, mas tem muitas vantagens sobre este reagente. Pode ser obtido puro, é estável até seu ponto de fusão e, por isso, é um padrão primário excelente. Pode-se preparar solução de concentração exatamente conhecida pela pesagem do sal seco e puro e dissolução no volume apropriado de água. Além disto, as soluções aquosas são indefinidamente estáveis, se forem adequadamente protegidas contra evaporação. As soluções de dicromato são reduzidas com menos facilidade por matéria orgânica que as de

permanganato, e também são estáveis em relação à luz. O dicromato é utilizado em meio ácido, pois ele é um forte oxidante nesse meio, e também por que em meio básico o dicromato seria convertido a cromato.

O método dicromatométrico utilizado para a determinação de ferro total se baseia na titulação de ferro, previamente reduzido a Fe (II) pelo cloreto de estanho (II), com solução padrão de dicromato de potássio. Após redução do ferro, cloreto de mercúrio (II) é adicionado para eliminar o excesso de cloreto de estanho (II), pois este é um redutor forte, que consumiria o dicromato, levando a erros na determinação da concentração de ferro na amostra. A coloração verde, devida aos íons Cr<sup>+3</sup> que se formam pela redução do dicromato de potássio, impossibilita a percepção do ponto final da titulação pelo dicromato mediante a simples inspeção visual da solução. Portanto, um indicador redox que proporcione mudança de cor forte e segura é adicionado. Os indicadores apropriados para o emprego em titulações com o dicromato incluem o ácido N-fenilntranílico e o difenilaminossulfonato de sódio (ou difenilaminossulfonato de bário). Na titulação de ferro (II) em presença de ácido clorídrico ou sulfúrico, a difenilamina e seus derivados não dão um ponto final nítido e a mudança de coloração ocorre prematuramente em virtude de oxidação parcial do indicador antes da completa oxidação de ferro (II). Entretanto, a adição de ácido fosfórico assegura uma nítida mudança de coloração no ponto de equivalência. O ácido fosfórico forma um complexo com o íon ferro (III) baixando assim o potencial do sistema ferro (III) /ferro (II). A Tabela 1 apresenta os potenciais de redução. As reações envolvidas (1, 2, 3) são representadas a seguir:



**Tabela 1.** Potenciais de redução das espécies envolvidas na titulação

Espécies	Potencial de redução (V)
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> / Cr <sup>3+</sup>	+1,33
difenilaminossulfonato de sódio	+0,76
Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	+ 0,77*
Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	+0,51**

\*potencial normal; \*\*potencial após a adição da solução fosfo-sulfúrica.

## 2. Objetivos

Implementar no GQA/CETEM o método de decomposição de minérios de ferro utilizando forno de micro-ondas. Após essa etapa, a concentração de ferro total será determinada por dicromatometria e também por espectroscopia de absorção atômica com chama (EAA).

### 3. Material e Métodos

Forno de micro-ondas Anton Paar modelo Multiwave Pro foi utilizado na decomposição das amostras. Um espectrômetro de absorção atômica com chama foi utilizado para a determinação de Fe. As medidas foram realizadas a 248,3 nm, utilizando uma lâmpada de cátodo oco e uma fenda de 0,2 nm. Uma mistura de ar e acetileno foi utilizada para atomizar Fe na solução-amostra.

Toda a água utilizada foi previamente purificada utilizando um deionizador da Aquapur. Todos os reagentes foram de grau analítico.

Dois materiais de referência certificados de minérios de ferro foram utilizados para validar os métodos: IPT 23 A e NCS DC 14006 contendo 65,81 e 43,66% de Fe total, respectivamente.

#### 3.1. Procedimento de decomposição utilizando aquecimento em placa elétrica

Uma alíquota de 300 mg de amostra foi transferida para um bécher de 250 mL. Uma alíquota de 30 mL de ácido clorídrico concentrado foi adicionada. A mistura foi aquecida em placa elétrica por 13 h. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a mistura foi filtrada em papel de filtro C41 faixa preta (Unifil). O filtrado foi transferido para um bécher de 400 mL, e aquecido para evaporação da solução (filtrado A). O papel de filtro contendo o resíduo foi colocado em um cadinho de Pt, seco em placa de aquecimento elétrica e aquecido em mufla (750-800°C) por 1 h. Após arrefecimento do cadinho, gotas de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1 seguidas de 5 mL HF concentrado. A mistura foi então, aquecida para remover a sílica e o excesso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Em seguida, 2 g de pirossulfato de potássio foram adicionados. O cadinho foi aquecido brandamente em placa elétrica seguido de aquecimento em mufla a (750-800°C) por 1h. Após arrefecimento à temperatura ambiente, o cadinho foi transferido para um bécher de 250 mL, e 25 mL de água e 5 mL de HCl concentrado foram adicionados. O bécher foi aquecido em placa elétrica para dissolver a massa fundida. O cadinho foi removido e lavado, e a água de lavagem foi recolhida no bécher. O valor do pH da solução foi ajustado para levemente alcalino com NH<sub>4</sub>OH concentrado, e a mistura foi então, aquecida. O precipitado contendo hidróxido de ferro foi separado por filtração em papel de filtro C41 faixa preta (Unifil) e lavado com água quente. O filtrado foi descartado. O precipitado recolhido no papel de filtro foi dissolvido com 10 mL de uma solução aquecida de HCl 1:2. Em seguida, pequenos volumes de uma solução aquecida de HCl 1:50 (6-8 vezes) e pequenos volumes de água (2 vezes) foram adicionados sequencialmente ao papel de filtro. Todas as soluções resultantes da dissolução foram recolhidas no bécher contendo o filtrado A. A solução resultante foi evaporada até um volume de 30 mL, arrefecida à temperatura ambiente, e transferida para um balão volumétrico de 100 mL. O volume foi completado com água.

#### 3.2. Procedimento de decomposição utilizando aquecimento em forno de micro-ondas

Uma alíquota de 300 mg de amostra foi transferida para um vaso de reação do forno de micro-ondas. Uma alíquota de 6 mL de ácido clorídrico concentrado foi adicionada. A mistura foi aquecida no forno de

micro-ondas por 5 min utilizando potência de 1500 W e patamar de 30 min. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a solução foi transferida para balão volumétrico de 100 mL e avolumado com água.

### 3.3. Titulação de Fe por dicromatometria

Uma alíquota de 60 mL de solução- amostra (e do branco) resultante de cada procedimento de decomposição foi transferida para um frasco Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, foram adicionados: 4 mL de uma solução de SnCl<sub>2</sub> 50% m/v em solução de HCl 1:2, 10 mL de uma solução de HgCl<sub>2</sub> saturado, 30 mL de uma solução contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% v/v + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 15% v/v e 5 gotas de difenilamino sulfonato de bário (0,2% v/v em água). Após essa etapa, a solução foi titulada com uma solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,0167 mol L<sup>-1</sup> até o aparecimento de cor lilás. A concentração de Fe na amostra foi calculada utilizando a equação (4). Os números 2 e 6 correspondem ao número de moles de Cr e Fe que participam da reação de oxi-redução, respectivamente.

$$\text{Concentração de Fe (\%)} = \frac{2 \times \text{conc.}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times (V_1 - V_2)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6 \times m_{\text{amostra}} \times v / V} \times 100$$

onde: Conc. <sub>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> - Concentração da solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em mmol L<sup>-1</sup>

V<sub>1 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> – Volume da solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gasto na titulação da solução-amostra em mL

V<sub>2 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> – Volume da solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gasto na titulação do branco em mL

m<sub>amostra</sub> – massa da amostra em g

v – volume titulado da solução-amostra em mL

V – volume da diluição da amostra em mL

## 4. Resultados e Discussão

O método de decomposição envolvendo aquecimento em placa elétrica é muito demorado (aproximadamente 30 h), laborioso e utiliza muitos reagentes. Por outro lado, o método de decomposição em forno de micro-ondas é muito rápido, pois o tempo de decomposição da amostra em HCl é de 30 min. Também, o método de EAA é menos laborioso e mais rápido que a dicromatometria.

Boa precisão (0,2 – 2%) e recuperações satisfatórias (entre 95,2 e 99,4%) foram encontradas para todos os métodos (Tabela 1). Em face do exposto, os métodos de decomposição com aquecimento em placa elétrica e dicromatometria deveriam ser substituídos por aquecimento em forno de micro-ondas e EAA para a determinação de Fe total em amostras de minério de ferro.

**Tabela 1.** Concentrações e recuperações de Fe total obtidas por decomposição das amostras em placa de aquecimento elétrica (PAE) ou forno de micro-ondas (MO) e determinação por dicromatometria (DICRO) ou espectroscopia de absorção atômica com chama (EAA) (n = 3)

	MRC IPT 23A		MRC NCS DC 14006	
	Concentração ± SD, %	Recuperação, %	Concentração ± SD, %	Recuperação, %
PAE + DICRO	65,4 ± 0,4 (0,6)	99,4	43,4 ± 0,1 (0,2)	99,3
PAE + EAA	63,1 ± 1,1 (0,2)	95,8	41,6 ± 0,5 (1)	95,2
MO + DICRO	65,3 ± 0,2 (0,3)	99,2	42,8 ± 0,4 (0,9)	98,0
MO + EAA	63,2 ± 1,3 (2)	96,1	41,6 ± 0,8 (2)	95,2

MRC- material de referência certificado; SD - desvio-padrão; entre parênteses estão os desvios-padrão relativos em %; concentrações certificadas: 65,81% para IPT 23 A e 43,66% para NCS DC 14006.

## 5. Conclusão

O método de decomposição de amostras de minérios de ferro utilizando aquecimento em placa elétrica e de determinação de Fe total por dicromatometria pode ser substituído por aquecimento em forno de micro-ondas e determinação por EAA, devido à rapidez, menor consumo de reagentes e menor número de homens-hora trabalhadas. Esse método também apresentou boa precisão (2%) e recuperações satisfatórias ( $\geq 95,2$  %).

## 6. Agradecimentos

Ao meu orientador, Dr. Manuel Castro Carneiro, à Dra. Maria Inês Couto Monteiro pela valiosa correção do texto, a Kátia de Cássia B. Alexandre, Andrey Linhares e Sônia Silva, pelo companherismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao Sr. José Antônio Pires de Mello pela confiança em meu trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa.

## 7. Referências Bibliográficas

- ARRUDA, M. A. Z., SANTELLI, R. E. Mecanização no Preparo de Amostras por Microondas: O Estado da Arte, *Química Nova*, v. 20, nº 6, p. 638-643, 1997.
- FONTES, A. V. **Caracterização Tecnológica de minério de ferro**. Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro, 2013.
- KINGSTON, H. M., JASSIE, L. B. **Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practice**, ACS, Professional Reference Book, Washington, 1998.
- SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. G. **Fundamentals of Analytical Chemistry**, Saunders College Publishing, ed. 6, 1992.
- DE PAULA, GABRIELA. **Volumetria de Oxi, Dicromatometria**. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABvUkAK/volumetria-oxi-dicromatometria>