

Determinação de FeO e Fe₂O₃^{total} em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda

Determination of FeO and total Fe₂O₃ in iron ore samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Lilian Irene Dias da Silva
Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

Esse trabalho buscou avaliar as melhores condições para a obtenção de dados para determinação do teor de Fe (II) em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios-X (WDXRF). A finalidade foi medir as intensidades de emissão do pico FeK β _{1,3} e do pico satélite FeSK β ₅ e relacionar a razão I FeSK β ₅/I FeK β _{1,3} com a razão dos teores de FeO e Fe₂O₃ total ([FeO]/[Fe₂O₃^{total}]). Para estudar as melhores condições de análise, foi montada uma matriz do planejamento multivariado tipo Doehlert para estudar os dois fatores mais relevantes (tamanho do passo e tempo). Foram realizados 7 experimentos em triplicata e com os resultados obtidos foi montado o modelo. Para a validação do modelo foi feita uma curva de calibração com 20 padrões com diferentes proporções de FeO e Fe₂O₃, com cada ponto lido em triplicata. O coeficiente de determinação (R²) obtido na curva de calibração foi 0,929, indicando forte correlação linear inversa entre as razões I FeSK β ₅/I FeK β _{1,3} e [FeO]/[Fe₂O₃^{total}]. Foram analisados 15 materiais de referência certificados (MRCs) de minério de ferro e foram obtidas boas recuperações (93% - 113%) apenas para teores de FeO entre 22,6% e 25,94%.

Palavras-chave: FeO; WDXRF; minério de ferro; modelagem Doehlert.

Abstract

This work sought to evaluate the best conditions for obtaining data to determine the Fe (II) content in iron ore samples by X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF). The purpose was to measure the emission intensities of the FeK β _{1,3} peak and the FeK β ₅ satellite peak and relate the ratio I FeK β ₅/I FeK β _{1,3} with the ratio of FeO and total Fe₂O₃ contents ([FeO]/[Fe₂O₃^{total}]). To study the best analysis conditions, a Doehlert-type multivariate planning matrix was assembled to study the two most relevant factors (step size and time). Seven experiments were performed in triplicate and the model was assembled using the results obtained. To validate the model, a calibration curve was created with 20 standards with different proportions of FeO and Fe₂O₃, with each point read in triplicate. The determination coefficient (R²) obtained from the curve was 0.929 indicating a strong inverse linear correlation between the ratios I FeSK β ₅/I FeK β _{1,3} and [FeO]/[Fe₂O₃^{total}]. Fifteen certified reference materials (CRMs) of iron ore were analyzed and good recoveries (93% - 113%) were obtained only for FeO contents between 22.6% and 25.94%.

Key words: FeO; WDXRF; iron ore; Doehlert modeling.

1. Introdução

Uma das principais *commodities* produzidas pelo Brasil é o minério de ferro, o que lhe confere enorme importância no cenário nacional e que gera inúmeras pesquisas e avanços no assunto. Os principais minerais portadores de ferro no minério de ferro são hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), goethita (FeO/OH) e siderita (FeCO_3). As formações ferríferas compostas de hematita e sílica, denominadas itabiritos, se constituem nos maiores depósitos de ferro (JESUS, 2009).

A análise quantitativa das fases minerais constituintes de minérios de ferro é importante para avaliar a qualidade dos mesmos e, principalmente, para controlar as misturas na produção de *sinter feed* (6,3 mm – 0,150 mm) de boa qualidade (TAKEHARA *et al.*, 2009). A quantificação de fases em minérios de ferro pode utilizar uma série de técnicas como microscopias ótica e eletrônica de varredura, difração de raios X quantitativa (método de Rietveld), espectroscopias Mössbauer e Raman e análises térmicas e químicas.

A determinação precisa e acurada da fração mássica de Fe (II) em rochas silicáticas e materiais de referência geológicos por FRX ainda é um desafio significativo devido à natureza lábil do analito (XUE *et al.*, 2017). Um estudo que viabilize determinar a fração mássica de Fe (II) em minérios de ferro por WDXRF tem a vantagem de ser muito mais rápido e menos laborioso do que sua determinação por via úmida, pela titulação com dicromato de potássio, método convencionalmente utilizado para essa determinação.

Dos mais de 30 níveis de energia de transições possíveis na estrutura eletrônica do átomo de ferro (<http://www.nist.gov/pml/data/index.cfm>), apenas duas transições foram caracterizadas como passíveis de serem correlacionadas com o estado de oxidação do Fe por WDXRF. Albee e Chodos (1970) demonstraram em estudos de emissão de FRX gerados por excitação por feixe de elétrons em microsonda eletrônica que as intensidades das linhas de emissão $L\alpha_{1,2}$ e $L\beta$ são correlacionáveis à relação Fe(II)/Fe(III) presente na fase mineral analisada. Baydas e Oz (2011) estudaram os efeitos químicos das linhas de emissão $K\alpha$ e $K\beta_{1,3}$ do Fe e concluíram que os deslocamentos químicos estão relacionados ao estado de oxidação dos elementos, que são proporcionais ao número de ligantes e que os deslocamentos da linha $K\beta_{1,3}$ são maiores do que os da linha $K\alpha$. Concluíram então, que os resultados de Fe calculados estão fortemente correlacionados com o estado de oxidação. Chubarov e Finkelshtein (2010, 2015) demonstraram que as emissões na transição $\text{Fe}K\beta_5/\text{Fe}K\beta_{1,3}$ são as mais adequadas para a correlação inversa da razão $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ em amostras de rochas ígneas. Esses autores observaram uma forte correlação inversa entre as intensidades de emissão das transições $K-M_{4,5}$ (linha $\text{Fe}K\beta_5$, $E = 7,108 \text{ keV}$) / $K-M_{2,3}$ (linha $\text{Fe}K\beta_{1,3}$, $E = 7,058 \text{ keV}$) e a razão $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$. Esses mesmos autores encontraram erros inferiores a 10% em amostras de materiais de referência certificados (MRC) de rochas ígneas contendo teores de $\text{FeO} > 1,5\%$, semelhantes àqueles obtidos no método tradicional de quantificação de Fe (II) por titulometria.

Em qualquer área de pesquisa, conhecer as variáveis que são importantes no estudo a ser executado é de interesse do pesquisador. O planejamento experimental é uma das técnicas estatísticas que vem sendo cada

vez mais utilizadas e por onde é possível determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho do processo em estudo (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Para determinar a melhor condição experimental de um processo analítico, a fim de aumentar sua eficácia, é recomendável à utilização de um método de otimização, isto é, um planejamento univariado, ou, preferencialmente, um planejamento multivariado, onde os níveis de todas as variáveis envolvidas são modificados ao mesmo tempo. Nesta metodologia, as variáveis que influenciam a resposta são selecionadas para estudo e um pequeno número de experimentos é executado em condições preestabelecidas pela denominada matriz do planejamento. As respostas para cada experimento são medidas e este conjunto de informações é utilizado para encontrar um modelo matemático capaz de prever a resposta em função do nível de cada variável (BARROS NETO; SCARMINO; BRUNS, 2011). Dos vários tipos de planejamento multivariado que existem, os mais utilizados são: Fatorial Completo, Box Behnken, Composição Central e Doehlert (FERREIRA et al., 2004).

2. Objetivos

Desenvolver, otimizar e validar um método analítico para determinar a concentração de FeO em amostras de minério de ferro por WDXRF.

3. Material e Métodos

O trabalho foi desenvolvido no laboratório de FRX do CETEM e o equipamento utilizado para as medições foi um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), modelo Axios Max da Panalytical, com tubo de Rh com potência de 4 kW, com voltagem de 50 kV, corrente de 80 mA, passo do goniômetro (*step size*) variando de 0,04, 0,08, 0,12, 0,16 e 0,20 graus 2θ , tempo variando de 200, 500 e 800 s, varredura com $2\theta_i = 72$ e $2\theta_f = 92$, colimador de 150 μm , detector de cintilação e cristal de LiF (220).

Foram preparadas pastilhas prensadas com ácido bórico (1 g amostra: 0,3 g H_3BO_3), num total de 20 padrões de misturas dos óxidos de ferro puros (FeO e Fe_2O_3). Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. A prensa utilizada para obtenção das pastilhas foi a Vaenox da Fluxana.

As razões de FeO e Fe_2O_3 (0,000 – 0,8998) utilizadas nos 20 padrões se assemelham às razões obtidas nos MRCs de minério de ferro disponíveis no laboratório, com razões de $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ que variaram de 0,0015 a 0,6081.

Para a otimização do método analítico desse estudo, foi escolhido o planejamento Doehlert com dois fatores (2 variáveis), um com 5 níveis (tamanho do passo), o outro com 3 níveis (tempo). Os níveis (codificados e decodificados) para cada variável independente estudada no planejamento são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Níveis para cada variável independente estudada no planejamento.

Nível	Tamanho do passo (X1)				
	Codificado	-1	-0,5	0	0,5
Decodificado	0,04	0,08	0,12	0,16	0,2
		Tempo (X2)			
Codificado	-0,866	0	0,866		
Decodificado	200	500	800		

Definidos os valores das variáveis independentes, a matriz de experimentos foi montada e é apresentada na Tabela 2. Ao todo foram 7 experimentos, sendo o 7º experimento (do ponto central) em triplicata, realizado em dias diferentes.

Tabela 2. Matriz de experimentos do planejamento Doehlert.

Experimentos	X ₁ (tamanho do passo)	X ₂ (tempo)
1	0,20	500
2	0,04	500
3	0,16	800
4	0,08	800
5	0,16	200
6	0,08	200
7 (PC)	0,12	501

PC = ponto central

Os MRCs de minério de ferro utilizados nesse trabalho foram analisados por difração de raios-X (DRX), num equipamento modelo AXS D4 Endeavor da Bruker, com tubo de cobalto (40 kV/40 mA) com passo de $0,02^\circ 2\theta$, tempo de contagem de 184 segundos por passo e suas fases cristalinas (minerais) foram identificadas e quantificadas pelo método de Rietveld.

4. Resultados e Discussão

A Tabela 3 mostra a contribuição de cada mineral (fase) nos teores de Fe₂O₃ e FeO obtidas por DRX em cada um dos MRCs de minério de ferro utilizados como amostra nesse trabalho. No Fe₂O₃ a hematita e a magnetita foram os minerais predominantes em todos os minérios e no FeO, além da magnetita, que esteve presente em todos os minérios e a siderita, esteve presente em 6 minérios, sendo que em 3 foi o mineral predominante.

Tabela 3. Balanço para Fe₂O₃ e FeO baseado na mineralogia obtida por DRX e método de Rietveld.

MRCs	PI 3-		SX- 1128		PI 3-		Wt% Rietveld							
	31	JK- 28	DC- 14033		21	DC- 14003d	DC- 14013a	DC- 14006a	FER- 3	DC 14038	JK- 30	FER- 1	FER- 2	FER- 4
Fe₂O₃														
Hematite	91,42	93,29	79,55	97,78	3,78	18,64	8,92	13,73	13,02	12,94	20,35	2,40	1,10	0,57
Goethite	0,00	0,00	5,62	0,73	1,02	0,00	7,73	0,00	2,80	3,04	0,00	0,00	0,00	0,00
Magnetite	4,58	3,62	2,95	0,76	59,24	27,33	48,23	8,07	7,86	7,96	26,59	49,72	22,54	22,48
Grunerite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,33	0,12
SFCA-I						2,66								
SFCA_427817						25,21								
Σ Fe₂O₃ total	96,00	96,90	88,11	99,28	64,04	73,85	64,87	21,79	23,68	23,94	47,16	52,12	23,97	23,16
FeO														
Magnetite	2,06	1,63	1,33	0,34	26,65	12,30	21,70	3,63	3,54	3,58	11,97	22,37	10,14	10,11
Siderite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	41,70	39,71	39,90	0,00	1,99	0,00	2,48
Annite Mica	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59	0,38	0,35	0,49	0,87	0,27	5,54	0,65
Grunerite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,76	0,00	2,76	0,99
Chamosite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,44	0,71	0,69
Pyrite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Marcasite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,62	0,00	0,00	
Ankerite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,30	
SFCA-I						0,13								
Σ FeO total	2,06	1,63	1,33	0,34	26,65	12,43	23,29	45,71	43,59	43,97	15,08	25,69	19,16	16,23

Os coeficientes de determinação (R^2) resultantes dos 7 experimentos do planejamento Doehlert são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Respostas do planejamento Doehlert.

Coeficientes de determinação (R^2)						
EXP 1	EXP2	EXP 3	EXP 4	EXP 5	EXP 6	EXP 7
0,8859	0,6382	0,959	0,8825	0,9353	0,9295	0,9413

O modelo obtido com os resultados do planejamento Doehlert para 2 variáveis, tamanho do passo (*step size*) e tempo (*time*), é mostrado na Figura 1.

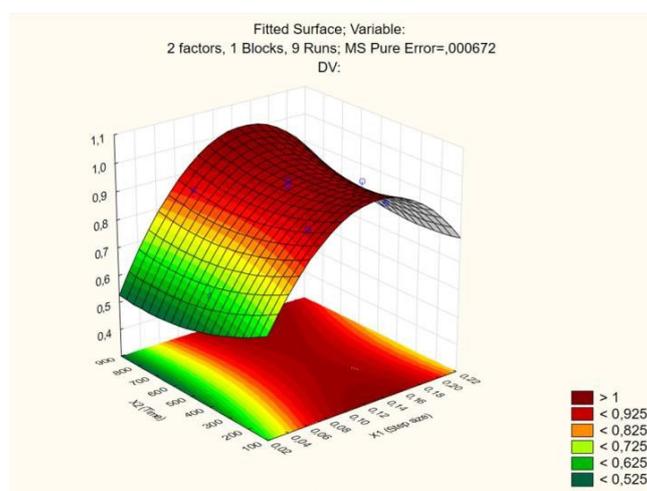


Figura 1. Superfície de resposta em 3D exibindo a melhor faixa de trabalho.

Com base nos resultados obtidos foi escolhida a melhor condição para a validação experimental do modelo, com tamanho do passo (*step size*) de $0,138^\circ 2\theta$ e tempo (*time*) de 200,1 s. O R^2 previsto no modelo foi 0,9818. A curva de validação foi construída com 20 padrões com diferentes proporções de Fe_2O_3 e FeO e leitura em triplicata de cada padrão. A equação da reta obtida na curva foi $Y = -0,0057X + 0,308$, com R^2 (obtido) = 0,929. A análise de ANOVA do modelo obtido indicou que não existe falta de ajuste, pois o p-valor foi maior que 0,05. Aplicando o teste de Pareto foi verificado que a variável mais importante é o tamanho do passo (*step size*) e que o tempo não apresentou relevância estatística na resposta medida.

As razões de $\text{FeSK}\beta_5/\text{FeK}\beta_{1,3}$ obtidas pela análise dos 15 MRCs foram aplicadas à equação da reta obtida na curva de calibração. As razões de $[\text{FeO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}]$ foram calculadas e dessa razão o teor de FeO foi determinado. Foram obtidas boas recuperações (92% - 113%) para os MRCs com teores de FeO certificados entre 22,60% e 25,94% apenas. O resultado das amostras por DRX mostrou que as melhores recuperações ocorreram para os minérios de ferro onde a magnetita foi a fase predominante. A siderita, com teor de 39% de FeO não apresentou boa recuperação, provavelmente por sua matriz (FeCO_3) diferir da matriz da curva de calibração, i.e., uma mistura de óxidos de ferro (II) e (III).

5. Conclusão

Foi possível concluir a partir da validação do modelo obtido pelo planejamento Doehlert que não existe falta de ajustes no modelo. As melhores condições experimentais foram: tempo de 200 s e step size de $0,138^\circ 2\theta$. Os resultados das análises dos MRCs indicaram que são obtidas boas recuperações quando a magnetita é a fase predominante e os teores de FeO variam entre 22,60% e 25,94%. Um número maior de MRCs de minério de ferro com a magnetita como fase predominante deve ser testado a fim de ampliar a faixa de teor de FeO com boas recuperações.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela infraestrutura para realização do trabalho, ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, ao Dr. Reiner Neumann e aos meus colegas da COAMI, especialmente ao Andrey Linhares, Larissa Alexandre, Gabriel Dellier, Matheus Muniz e Guilherme Janotti.

7. Referências Bibliográficas

- ALBEE, A.L.; CHODOS, A.A. Semiquantitative Electron Microprobe Determination of Fe^{2+}/Fe^{3+} and Mn^{2+}/Mn^{3+} in Oxides and Silicates and its Application to Petrologic Problems. **American Mineralogist**, Vol. 55, Nº 3–4, p. 491- 501, 1970.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 1 ed. Unicamp, SP, Brasil: Bookman Editora, 2001. 412 p.
- BAYDAS E. and ÖZ E. Chemical effects in the $K\alpha$ and $K\beta_{1,3}$ of X-ray emission spectra of Fe. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 18527– 31, 2012.
- CALADO, V. e MONTGOMERY, D.C. Planejamento de Experimentos usando Statistica. Rio de Janeiro. Brasil: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2003. 260p.
- CHUBAROV, V.M.; FINKELSHEIN, A.L. X-Ray Fluorescence Determination of the $FeO/Fe_2O_3^{total}$ Ratio in Rocks. **Journal of Analytical Chemistry**, Vol. 65, No 6, p. 634–641, 2010.
- CHUBAROV, V. M.; FINKELSHEIN, A.L. Determination of Divalent Iron Content in Igneous Rocks of Ultrabasic, Basic and Intermediate Compositions by a Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometric Method. **Spectrochimica Acta Part B**, Vol. 107, p.110–114, 2015.
- FERREIRA, S. L. C. et al. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry: review. **Talanta**, v. 63, p. 1061-1067, 2004.
- JESUS, C. A. G. Ferro/Aço. **Economia mineral do Brasil-2009**. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2009.
- OLIVEIRA, J. V.; ALCOVER, A.; MAIA, L.B. Determinação de FeO e Fe_2O_3 total em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios-X. **VIII Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI/CETEM**, 2019.
- TAKEHARA, L.; VASCOCELOS, M.A.Z.; HINRICHS, R.; CUNHA, J.B.M.; CHEMALE, Jr., F. Phase Quantification in Iron Ore. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy** (Trans. Inst. Min. Metall. C), Vol. 118, Nº 3, p. 169-174, 2009.
- XUE D., WANG H., LIU Y., XIE L. and SHEN P. An Improved Procedure for the Determination of Ferrous Iron Mass Fraction in Silicate Rocks Using a Schlenk Line-Based Digestion Apparatus to Exclude Oxygen. **doi: 10.1111/ggr.12164**, 2017.