

Comparação da determinação de perda ao fogo por analisador termogravimétrico e forno-mufla

Comparison of loss on ignition determination by thermogravimetric analyzer and muffle furnace

Matheus Rodrigues Muniz
Bolsista PCI, Técnico em química.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

Os minerais estratégicos, essenciais para a economia, são classificados pelo "Plano Nacional de Mineração" (PNM-2030) em três categorias: dependência de importação, tecnologias avançadas e relevância econômica regional. A caracterização química desses minerais é fundamental, sendo a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) uma técnica eficiente para essa finalidade. A análise por FRX exige a preparação da amostra e o cálculo da perda por calcinação (PPC) para determinar a presença de elementos voláteis. O uso de analisadores termogravimétricos (TGA) é mais conveniente que o uso de fornos-mufla, permitindo o controle preciso da temperatura e da atmosfera. Este estudo teve como objetivo comparar a determinação da PPC em materiais de referência certificados (MRCs) de amostras geológicas e de minérios, utilizando um analisador termogravimétrico (TGA) e um forno-mufla, a fim de validar os resultados obtidos pelo TGA. Recuperações satisfatórias para as duas técnicas foram observadas para os MRCs estudados, exceto para os minérios sulfetados analisados pelo TGA e para o MRC de bauxita pelas duas técnicas.

Palavras-chaves: minerais estratégicos, perda por calcinação (PPC), analisador termogravimétrico (TGA), fluorescência de raios-X (FRX).

Abstract

Strategic minerals, essential for the economy, are classified by the "National Mining Plan" (PNM-2030) into three categories: import dependency, advanced technologies, and regional economic importance. The chemical characterization of these minerals is crucial, with X-ray fluorescence spectrometry (XRF) being an efficient technique for this purpose. XRF analysis requires sample preparation and the calculation of loss on ignition (LOI) to account for volatile elements. The use of thermogravimetric analyzers (TGA) is more practical than muffle furnaces, as it allows precise control of temperature and atmosphere. This study aimed to compare the determination of LOI in certified reference materials (CRM) of geological and ore samples, using a thermogravimetric analyzer (TGA) and a muffle furnace, to validate the results obtained by TGA. Satisfactory recoveries for both techniques were observed for the CRM studied, except for the sulfide ores analyzed by TGA and for bauxite CRM analyzed by both techniques.

Keywords: strategic minerals, loss on ignition (LOI), thermogravimetric analyzer (TGA), X-ray fluorescence (XRF).

1. Introdução

Devido à relevância dos minerais estratégicos, a caracterização química torna-se fundamental. A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é amplamente empregada na análise de amostras sólidas, líquidas e em pó, abrangendo elementos desde o berílio até o urânio. Para realizar a análise por FRX, amostras sólidas geralmente passam por processos de fusão ou prensagem. Além disso, é importante determinar o percentual de perda por calcinação (PPC) para determinar a quantidade de material volátil presente na amostra, que é utilizado no cálculo dos teores dos elementos quantificados por FRX. O procedimento de PPC consiste em aquecer a amostra a altas temperaturas para medir a perda de massa, e pode ser realizado utilizando fornos-mufla ou analisadores termogravimétricos (TGA). O TGA é mais prático e automatizado, oferecendo controle preciso de temperatura e atmosfera, enquanto o forno-mufla apresenta menor custo, porém requer várias etapas, podendo acarretar erros e é um processo mais laborioso e demorado.

2. Objetivos

Validar o método de determinação de PPC de amostras geológicas e de minério utilizando o analisador termogravimétrico, comparando com o procedimento tradicional utilizando o forno-mufla. Além disso, avaliar o motivo pelo qual os materiais com baixos valores de PPC (< 6%) tendem a ter baixas recuperações quando analisados no TGA.

3. Material e Métodos

Um analisador termogravimétrico, modelo TGA 701 da LECO e um forno-mufla da JUNG, foram utilizados para a determinação da perda por calcinação a 1000°C de seis diferentes materiais de referência certificados (MRCs). Os materiais de referências selecionados foram uma rocha Greisen (CGL 022), dois minérios sulfetados (HV-2 e CBPA-1), uma bauxita (NCS DC 61105), um minério não-sulfetado (CGL 127) e um minério de terras raras (NCS DC 86317). Foram consideradas recuperações satisfatórias aquelas entre 90 e 110% e desvios padrão relativos (RSD) satisfatórios aqueles abaixo de 10%.

3.1. Procedimento analítico para a determinação de PPC em forno-mufla e em TGA

Para a determinação de PPC no forno-mufla, os cadinhos de porcelana foram aquecidos a 1000°C por 1 hora para obter a tara, seguidos de arrefecimento em dessecador e pesagem. Cinco réplicas de cada amostra foram secas a 105°C por 1 hora, arrefecidas em dessecador e pesadas nos cadinhos tarados. A seguir, os cadinhos contendo as amostras foram novamente aquecidos a 1000°C por 1 hora, arrefecidos em dessecador e pesados para a determinação do PPC, que é calculado pela razão entre a massa perdida e a massa inicial, multiplicada por 100. Para a análise de TGA, foram feitas mudanças nos parâmetros do método utilizado no projeto anterior e na secagem das amostras, que foram secas previamente por 2 h a 105°C. Os cadinhos vazios foram pesados e tarados pelo próprio equipamento. Em seguida, 1,0 g de cada

amostra foi pesada em quintuplicata nos cadinhos tarados. O aquecimento consistiu em uma primeira rampa até 105°C para determinar a umidade, seguido por uma segunda rampa até 1000°C para calcinar as amostras e determinar o PPC até peso constante.

4. Resultados e Discussão

Os valores de PPC certificados e os resultados de PPC medidos na mufla e no TGA, representados por suas médias, desvios padrões relativos e as recuperações são mostrados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Resultados de PPC certificados e medidos no forno-mufla.

MRC	Certificado (PPC %)	Medido (PPC %)	Recuperação (%)	RSD (%)
CGL 022	1,46	1,54	105	1,2
HV-2	4,72	4,42	94	1,4
CBPA-1	3,80	3,52	93	1,5
NCS DC 61105	0,29	0,34	116	3,4
CGL 127	6,41	6,15	96	0,50
NCS DC 86317	5,42	5,43	100	1,5

Tabela 2. Resultados de PPC certificados e medidos no TGA.

MRC	Certificado (PPC %)	Medido (PPC %)	Recuperação (%)	RSD (%)
CGL 022	1,46	1,34	92	0,82
HV-2	4,72	3,79	80	1,1
CBPA-1	3,80	3,17	83	1,2
NCS DC 61105	0,29	0,33	112	7,4
CGL 127	6,41	6,00	94	1,1
NCS DC 86317	5,42	5,14	95	0,30

Os resultados indicaram que boas recuperações (entre 90% e 110%) foram observadas para os MRCs CGL 022, CGL 127 e NCS DC 86317 em ambas as metodologias, enquanto os minérios sulfetados (HV-2 e CBPA-1) apresentaram recuperações insatisfatórias no TGA. Já o MRC de bauxita (NCS DC 61105) apresentou recuperação insatisfatória em ambas as técnicas, provavelmente devido ao baixo valor de PPC. Todos os valores de RSD foram satisfatórios para ambas as técnicas.

5. Conclusão

Os resultados indicaram que recuperações satisfatórias para as duas técnicas foram observadas para os MRCs estudados, exceto para os minérios sulfetados analisados pelo TGA e para o MRC de bauxita pelas duas técnicas. Para estes MRCs, novos experimentos são recomendados para justificar esses resultados. Todos os valores de RSD foram satisfatórios para ambas as técnicas.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela oportunidade de bolsa concedida por meio do processo seletivo, ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelas excelentes condições e infraestrutura da empresa, ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto e companheiros de trabalho da COAMI.

7. Referências Bibliográficas

Plano Nacional de Mineração 2030, Ministério de Minas e Energia, Brasil, 2011. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br> Acesso em: 23/08/2024.

Crichton, T. G., & Finnie, G. A. (2016). *Thermogravimetric analysis of geological samples: A comparison of TGA and LOI techniques for determining volatile contents*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 89-95.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis*. 7th ed. Cengage Learning.