

5 Materiais e métodos

Neste capítulo, estão descritos os materiais e métodos utilizados para a medição do teor de ferro em minério de ferro por meio da volumetria, por Espectrofotometria de absorção molecular e por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF).

As medições foram realizadas nas seguintes amostras de minério de ferro:

- Material de Referência Padrão (SRM), NIST 690 – *Iron Ore*;
- Sete amostras de minério de ferro, denominadas minério 2 (M_2), minério 4 (M_4), minério 5 (M_5), minério 7 (M_7), minério 8 (M_8), minério 9 (M_9), minério 10 (M_{10}). O teor de ferro nessas amostras foi determinado por espectrometria de fluorescência de raios-X no laboratório LCT da USP que forneceu, mediante um relatório de ensaio, o valor das quantidades de ferro para cada minério de ferro ($M_2 = 27,9\%$; $M_4 = 37,4\%$; $M_5 = 67,5\%$; $M_7 = 69,30\%$; $M_8 = 44,3\%$; $M_9 = 37,8\%$).

5.1. Volumetria

5.1.1. Materiais

A seguir, se descreve os materiais utilizados nas determinações volumétricas: reagentes (item 5.1.1.1), vidrarias (item 5.1.1.2) e equipamentos (item 5.1.1.3).

5.1.1.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (P.A.). O ácido clorídrico (35,5% m/v) e o ácido sulfúrico (98% m/v) Difenilamina sulfonato de sódio, cloreto de estanho (II) e o dicromato de potássio foram da Vetec, Brasil. O ácido fosfórico (85% m/v) o ácido nítrico (65% m/v) e ácido fluorídrico (48%

m/v) foram obtidos da Merck, Alemanha. O permanganato de potássio foi da Reagent, Brasil.

A água ultra pura (resistividade abaixo de $18\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$ usada) para preparo das soluções foi obtida de um ultra-purificador de água da marca Millipore (*Massachussets, EUA*) modelo Mili-Q A10 Gradiente.

5.1.1.2. Vidrarias e outros Vasos

As vidrarias utilizadas foram dessecadores, béqueres, frascos Erlenmeyer, funis analíticos, cápsulas de porcelana. Os balões volumétricos, pipetas volumétricas, provetas, utilizadas foram calibrados em um laboratório integrante da Rede Brasileira de Calibração (Laboratório de Caracterização de Fluidos – LCF/PUC-Rio), cujos certificados encontram-se nos anexos (II e III). Toda a vidraria utilizada foi previamente lavada com ácido clorídrico diluído (1:1) para eliminar resíduos de ferro, seguida de lavagem com detergente neutro e enxague com água destilada e água ultrapura. O material foi deixado para secar emborcado sobre toalha de papel, antes do uso. Os cadinhos de platina tinham um volume de 10 mL.

5.1.1.3. Equipamentos

Os equipamentos empregados na determinação do teor de ferro em minério de ferro por volumetria estão listados na Tabela 10.

Tabela 10: Equipamentos utilizados na volumetria

Equipamentos	Marca/modelo
Balança analítica	Shimadzu / AUW220d
Chapa aquecedora	Fisatom / 509
Agitador magnético	Fisatom / 752A

5.1.2. Métodos

Para a quantificação do teor de ferro em minério de ferro optou-se por trabalhar usando procedimento indicado pelo *Standard Test Method for Determination of Iron in Iron Ores and Related Materials by Dichromate Titrimetry* (ASTM-E246: 2010). Este método de ensaio cobre a determinação do ferro total em minérios de ferro, concentrados e aglomerados, em amostras onde a concentração pode variar de 30% a 95% de ferro. A ASTM E246 indica três métodos de ensaio os quais são:

- a. Método de teste A: Redução do ferro por sulfeto de hidrogênio, método de titulação com dicromato (30% a 75% Fe)
- b. Método de teste B: Redução do ferro por cloreto de estanho (II), método de titulação com dicromato (35% a 95% Fe)
- c. Método de teste C: Redução do ferro por prata, método de titulação com dicromato (30% a 75% Fe).

Para quantificar o teor de ferro em minério de ferro, empregou-se o teste B, o qual apresenta duas formas distintas para decompor a amostra: fusão e decomposição ácida. Escolheu-se a decomposição ácida, cujo procedimento é descrito no item 5.1.2.2, por ser um método já empregado no laboratório LEEA-PUC-Rio para o tratamento de diversos tipos de amostra.

5.1.2.1. Preparo de soluções para quantificação de teor ferro em minério de ferro por volumetria:

As soluções utilizadas em volumetria para determinação de teor de ferro em minério por meio da titulação estão descritas a seguir: **i) Solução padrão de dicromato de potássio (0,1 mol.L-1):** Dissolver completamente 4,9031 g de dicromato de potássio seco (110 °C, 2 h) em água ultrapura, transferir quantitativamente para um balão volumétrico e completar para 1,00 L; **ii) Solução de permanganato de potássio:** Dissolver completamente 25 g de KMnO_4 em água ultrapura, transferir quantitativamente para um balão volumétrico e completar para 1,00 L. **iii) Solução de Difenilamina sulfonato de sódio:** Dissolver completamente 0,2 g do reagente em água ultrapura, transferir

quantitativamente para o balão volumétrico e completar o volume para a 100,00 mL; **iv) Mistura ácido sulfúrico e ácido fosfórico:** misturar em um balão volumétrico de 1,00 L, 150 mL de H_2SO_4 e 150 mL de H_3PO_4 , deixar esfriar até temperatura ambiente e diluir com água até 1,00 L; **v) Solução de cloreto de estanho (II):** Dissolver completamente 100 g do cloreto de estanho (II) em 200 mL de água ultrapura agregar gotas de HCl, utilizando aquecimento a temperatura média para total dissolução. Esfriar até temperatura ambiente, transferir para o balão volumétrico e completar o volume para 1.00 L. **vi) Solução de cloreto de titânio (III) 2%:** Dissolver completamente 1 g de cloreto de titânio em 30 mL de solução aquosa de HCl, aquecer suavemente, transferir para balão volumétrico e completar o volume para 50,00 mL.

5.1.2.2.

Redução do ferro por cloreto de estanho (II), método de titulação com dicromato de potássio (35% a 95% Fe)

Secou-se previamente a amostra de minério de ferro durante 1 h a temperatura de 105°C a 110°C; Pesou-se em torno de 0,2500 g de amostra em um béquer e adicionou-se entre 10 mL e 15 mL de HCl concentrado. A mistura foi aquecida lentamente até não se observar mais nenhuma reação aparente. O resíduo insolúvel foi separado por filtração, atacado com chama e tratado com ácido fluorídrico para recuperar o ferro contido na fração insolúvel, que foi então incorporado adicionado à solução filtrada. O ferro da solução principal foi reduzido utilizando a solução de cloreto de estanho (II) adicionando o aquele redutor gota a gota até a cor da solução, passar de amarelo para transparente, seguindo-se a adição de um ligeiro excesso (1 a 2 gotas) de cloreto de titânio (III). A solução foi resfriada e o ferro reduzido foi titulado, com uma solução padrão de dicromato de potássio, usando difenilamina sulfonato de sódio como o indicador do ponto final, que é alcançado quando a solução muda de verde azulado para cor violeta.

5.1.2.3.

Cálculo do teor de ferro:

Para calcular o teor de ferro contido no minério de ferro, empregou-se a Equação 27.

$$\text{Fe}\% = \frac{(V_1 - V_2)}{m} \cdot 0,00558 \cdot 100\% \quad (27)$$

Onde V_1 é o volume da solução padrão do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ utilizada, em mL, V_2 é o volume de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ padrão utilizado para a titulação do branco, em mL, e m é a massa da amostra, em g.

5.2. Espectrofotometria de absorção molecular

5.2.1. Materiais

Os materiais empregados no método espectrofotométrico são descritos nas seguintes seções: reagentes (5.2.1.1), vidrarias (5.2.1.2) e equipamentos (5.2.1.3).

5.2.1.1. Reagentes

Além de alguns dos reagentes já indicados para o tratamento de amostra de minério de ferro. Na determinação volumétrica, empregou-se na determinação espectrofotométrica o cloridrato de hidroxilamina e o ácido acético glacial (Vetec, Brasil), o acetato de amônio e o sulfato ferroso amoniacal (Spectrum, EUA), o ligante 1,10 fenantrolina (Merck, Alemanha). Todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapurificada (resistividade abaixo de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) millipore, EUA.

5.2.1.2. Vidraria

A vidraria e vasos utilizados foram às mesmas indicadas no item 5.1.1.2. (exceto a bureta). Toda a vidraria utilizada foi previamente lavada com ácido clorídrico diluído 1:1, para eliminar resíduos de ferro, com detergente neutro e enxaguado com água destilada e água ultrapura. O material foi deixado para secar emborcado sobre toalha de papel, antes do uso.

5.2.1.3. Equipamentos

Os equipamentos empregados na determinação do teor de ferro em minério de ferro por Espectrofotometria de absorção molecular estão listados na Tabela 11:

Tabela 11: Equipamentos utilizados no método da Espectrofotometria de absorção molecular.

Equipamentos	Marca/modelo
Espectrofotômetro de absorção molecular	Perkin Elmer/ Lambda 35
Chapa aquecedora	Fisatom / 509
Balança analítica	Shimadzu / AUW220d

O Espectrofotômetro (Perkin-Elmer Lambda 35 UV-Vis system) é um equipamento com faixa de trabalho entre 190 e 1100 nm e banda espectral de passagem regulável entre 0,5 e 4 nm. O equipamento opera com feixe duplo e lâmpadas de deutério e de tungstênio-halogênio pré-alinhados. (PERKIN ELMER, 2013).

5.2.2. Método

Para quantificar o teor de ferro em minério de ferro pelo método da ortofenantrolina, empregou-se a Norma ABNT NBR 13934: 1997 (Água – Determinação de ferro – Método colorimétrico da ortofenantrolina), cujo escopo é para determinação de ferro total, ferro solúvel, ferro férrico e ferro ferroso em amostras de águas naturais, águas minerais e de mesa, de abastecimento, residuais, domésticas e industriais, em concentrações de 0,02 mg L⁻¹ a 4,0 mg L⁻¹. Visto que o minério de ferro, após ter sido tratado com ácido, se encontra em solução, utilizou-se esse método para se ter um resultado a partir de um método espectrométrico tradicional, mesmo sabendo que a diluição empregada para se chegar na faixa de trabalho do método é muito elevada, o que contribui com o aumento da incerteza do resultado (ABNT NBR13934, 1997).

O princípio do método consiste na solubilização do ferro e sua posterior redução ao estado ferroso pelo tratamento com ácido clorídrico e hidroxilamina. Em seguida, o Fe (II) é reagido com 1,10-fenantrolina (ortofenantrolina), em pH

em termo de 3,2 para formar um complexo com três moléculas de ligante cuja coloração é vermelho alaranjado. A intensidade de cor é proporcional à concentração de ferro, sendo essa intensidade medida em espectrofotômetro a 510 nm (ABNT NBR13934, 1997).

5.2.2.1.

Preparação soluções para determinação teor de ferro por Espectrofotometria de absorção molecular.

As soluções utilizadas para a determinação de ferro em minério de ferro pelo método da ortofenantrolina estão descritas a seguir: **i) Solução de hidroxilamina:** Dissolver 10 g de cloridrato de hidroxilamina em 100 mL de água; **ii) Solução-tampão de acetato de amônio:** Dissolver 250 g de acetato de amônio em 150 mL de água, adicionar 700 mL de ácido acético glacial e diluir a 1,00 L; **iii) Solução de ortofenantrolina:** Dissolver 0,1 g de 1,10-fenantrolina monoidratada em 100 mL de água destilada, com agitação e aquecimento a 80°C sem ferver; **iv) Solução estoque de ferro:** Adicionar 20 mL H₂SO₄ a 100 mL de água destilada e dissolver 0,70204 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado. Após total dissolução, adicionar gotas de solução de permanganato de potássio até que persista uma leve coloração rósea, diluir até 1,00 L com água destilada.

5.2.2.2.

Determinação de ferro (II) pelo método da ortofenantrolina

Para quantificar o teor de ferro em minério de ferro pesar em torno de 0,1000 g de amostra e seguir o mesmo procedimento descrito no (item 5.1.2.2) de modo a ter o minério dissolvido em solução aquosa. De esta solução pipetar alíquotas de 0,15 mL transferindo-as para frascos Erlenmeyer de 125 mL onde se adicionou 2 mL de HCl concentrado seguido de 1 mL de solução de hidroxilamina. Essa mistura é diluída a 50 mL com água ultrapura, após aquecimento até reduzir o volume para 15 a 20 mL e resfriamento dessa solução até temperatura ambiente, transferir o conteúdo para balões volumétricos de 50,00 mL e adicionar 10 mL da solução tampão de acetato de amônio e 4 mL de solução de ortofenantrolina. Após completar o volume com água ultrapura, agitar bem e deixar a solução repousar por 10 min para permitir que a reação entre o analito e o ligante ocorra, e a coloração (vermelho alaranjado) apareça e se estabilize. As

medições das absorvâncias são realizadas no espectrofotômetro utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico no comprimento de onda fixo igual a 510 nm (ABNT NBR13934, 1997).

Para realizar a medição das concentrações de ferro nas soluções, construiu-se uma curva analítica a partir da solução estoque de ferro, de modo a obter, mediante diluição, as concentrações de 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 e 4,4 mgL⁻¹. Utilizar para isso o modo de operação *scanning quant*, onde os parâmetros usados para definir o cálculo realizado pelo software foram definidas em termos de área da banda (PERKIN ELMER, 2008).

5.2.2.3.

Cálculo do teor de ferro em porcentagem:

Para calcular o teor de ferro de minério de ferro em porcentagem (%) utilizar as seguintes expressões propostas indicadas nas Equações 28, 29 e 30.

$$C_0 = \frac{(A_0 - B_0)}{A_0} \quad (28)$$

Onde: C_0 é a concentração observada de ferro na solução diluída de amostra, em mg.L⁻¹, A_0 é a absorvância do complexo de ferro na solução de minério de ferro, B_0 é o intercepto da curva analítica e B_1 é a inclinação da curva analítica.

$$C_1 = C_0 \cdot \frac{V_0}{V_1} = C_0 \cdot f_d \quad (29)$$

$$Fe\% = \frac{C_0 \cdot f_d \cdot V_1}{m} \cdot 100\% \quad (30)$$

Sendo C_1 a concentração de Fe (III) na solução de amostra, em mgL⁻¹, C_0 é a concentração observada na solução de medida, em mg L⁻¹, V_1 é o volume da alíquota de solução de amostra, em mL, V_0 é o volume da solução medida após diluição, em mL, e m é a massa do minério, em g. O valor indicado por %Fe é a concentração de Fe em porcentagem com o 100 como fator de conversão para %.

5.3. Espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF)

Os materiais empregados no método de determinação de ferro por EDXRF foram poucos devido às características da técnica. O único reagente, usado para fazer as pastilhas para a curva analítica, foi o ácido bórico (Merck, Alemanha). Não foi necessário emprego de vidraria já que não foi realizada nenhuma decomposição das amostras em preparação de soluções.

5.3.1. Equipamentos

Os equipamentos utilizados na determinação de ferro em minério de ferro por EDXRF estão listados Tabela 12:

Tabela 12: Equipamentos utilizados no método EDXRF.

Equipamentos	Marca/modelo
Espectrômetro de fluorescência de raios-X	Shimadzu/EDX-800HS
Computador com software	EDX software operation
Prensa hidráulica semi-automática	Specac/Atlas Power 25

O espectrômetro de fluorescência de raios-X, com dispersão de energia Shimadzu EDX-800HS (Japão) conta com uma câmara de amostra de 12 polegadas com porta automática, um tubo de ródio de 500 W para produção de raios-X e um detector de Si(Li). O equipamento conta com um carrossel para alocação de 16 amostras de modo a realizar medições automatizadas (SHIMADZU, 2013).

5.3.2. Métodos

5.3.2.1. Preparação amostra:

Por inspeção tátil e visual verificou-se que as amostras de minério de ferro apresentavam uma granulometria de pó uniforme, pó muito fino que foi peneirado em malha de 325 *mesh* (equivalente a 130 malhas por centímetro), não sendo

necessária, portanto, a etapa de moagem da amostra. Sendo assim, as amostras foram secas em uma estufa a vácuo (110°C por 1 h) e esfriadas em dessecador até alcançar temperatura ambiente. Todas as amostras foram preparadas em forma de pastilhas prensadas de dupla camada, sendo a camada inferior de ácido bórico e a superior de minério. Na prensa hidráulica, cerca de 1 a 2 g de amostra de minério foram prensadas sobre uma camada de ácido bórico usando uma pressão de 20 toneladas por 10 min. As pastilhas assim preparadas eliminam as fontes de incerteza oriundas da medição de massa (calibração da balança), as causadas pela adição de impurezas por meio de uso de material aglutinante e problemas com a homogeneidade característica de preparações de amostras por fusão (NECEMER, 2003) (MARCOS SCAPIN ET AL., 2005).

5.3.2.2.

Condições para determinação quantitativa do minério de ferro.

As condições para determinação quantitativa do minério de ferro foram estabelecidas em função da energia de radiação de modo a obter melhor resolução das linhas de emissão características do ferro. Os parâmetros instrumentais de medida estabelecidos no espectrômetro (SHIMADZU modelo EDX-800HS) encontram-se relacionados na Tabela 13.

Tabela 13: Condições de medição do minério de ferro.

Parâmetros	Condições de medição
Tubos de raios-X	Rh
Tensão	50 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medição	200 s
Linha	Fe-K α
Energia	6,38 keV
Cálculo de intensidade	Modo Fitting*
Faixa de medição	6,14 – 6,60 keV
Colimador	10 mm
Atmosfera	Vácuo

*faz automaticamente a deconvolução dos picos e as interferências são minimizadas.

5.3.2.3. Método da curva analítica

Os materiais de referência existentes para minérios de ferro encontram-se numa faixa em torno de 65%, o que não os qualifica para a montagem de uma curva analítica que alcance concentrações de ferro muito baixas. Sendo assim, foi montada uma curva analítica utilizando quatro pontos, três amostras de minério de ferro (M_2 , M_8 , M_{10}), com concentrações de ferro determinadas por um laboratório externo (LCT/USP), e o Material de Referência Padrão (SRM NIST 690) que cobrem a faixa de concentrações de ferro entre 27,9% e 66,85%. Os padrões da curva analítica foram preparados como descrito no 5.3.2.1 e medidos utilizando as condições descritas em 5.3.2.2. O cálculo da concentração de ferro foi feito diretamente pela equação da reta, obtida através da curva analítica.