

Avaliação da digestão ácida de minério de ferro em forno de micro-ondas para a especiação de ferro

Evaluation of microwave oven acid digestion of iron ore for iron speciation

Lucilene Santana de Oliveira

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica em Química

Maria Inês Couto Monteiro

Supervisora, Doutora em Química

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Colaborador, Bacharel em Química

Resumo

Ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, e os óxidos ferrosos participam de muitas das propriedades e processos que ocorrem nos ecossistemas. Sendo assim, a quantificação de Fe(II) em amostras geológicas é importante em diferentes áreas, tais como: petrologia, geoquímica e mineralogia. Os métodos de quantificação de Fe(II) por via úmida envolvem etapas preliminares de cominuição e decomposição ácida das amostras. Métodos titulométricos ou colorimétricos têm sido propostos para a quantificação de Fe(II) na solução ácida. Entretanto, inúmeros problemas analíticos ocorrem durante as etapas de pré-tratamento das amostras e quantificação de Fe(II) que podem prejudicar os resultados.

Palavras chave: minérios, minerais, Fe(II), quantificação, fenantrolina.

Abstract

Iron is the fourth most abundant element in the earth's crust, and ferrous oxides participate in many of the properties and processes that occur in ecosystems. Therefore, the quantification of Fe(II) in geological samples is important in different areas, such as petrology, geochemistry and mineralogy. The Fe(II) quantification methods by wet chemistry involve preliminary steps of comminution and acid decomposition of the samples. Titrimetric or colorimetric methods have been proposed for the quantification of Fe(II) in the acid solution. However, numerous analytical problems occur during the samples pretreatment and Fe(II) quantification steps that may adversely affect the results.

Key words: ores, minerals, Fe(II), quantification, phenantroline.

1. Introdução

Ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (WEBER et al., 2006). Cerca de 5% da cobertura do nosso planeta é formado por compostos de ferro. Ferro é encontrado em numerosos minerais. Alguns minerais, *p.ex.*, magnetita, contêm ferro na forma de Fe(II). A quantificação da espécie Fe(II) é importante em diferentes áreas, tais como: petrologia, geoquímica e mineralogia (SAIKKONEN; RAUTIAINEN, 1993; FINKELSHTEIN; CHUBAROV, 2010).

2. Objetivo

Determinar a fração mássica de Fe(II) por via úmida e correlacioná-la com a quantidade de magnetita existente em amostras de minério de ferro. O presente trabalho apresenta uma revisão sobre os problemas analíticos envolvidos na decomposição de amostras geológicas e quantificação de Fe(II).

3. Importância da Quantificação de Fe(II) em Amostras Minerai

Os óxidos ferrosos são de grande importância para muitas das propriedades e processos que ocorrem nos ecossistemas (AHMED et al., 2018). Portanto, a quantificação de Fe(II) é essencial para o estudo de mecanismos de reação que ocorrem em sistemas redox envolvendo ou não microrganismos bem como para o dimensionamento de processos (bio)tecnológicos e industriais. A abundância de diferentes fases portadoras de ferro nas rochas pode fornecer uma janela para o equilíbrio redox do ambiente de formação (SLOTZNICK et al., 2018). O conhecimento do mecanismo de formação de magnetita é essencial em vários processos industriais, incluindo a síntese de magnetita (ROONASI; HOLMGREN, 2009). A conversão de Fe(II) para Fe(III) desempenha um papel vital na geração e preservação de propriedades ferromagnéticas em diferentes compostos químicos, e é muito importante para qualquer investigação sobre a estabilidade de rochas e minerais (PILCHIN; EPPELBAUM, 2004). O ciclo redox de ferro microbiano pode afetar significativamente a geoquímica de solos hidromórficos (ou seja, solos mostrando má drenagem) e sedimentos, levando à degradação da matéria orgânica, dissolução mineral e intemperismo, formação de minerais geologicamente significativos e à mobilização ou imobilização de vários ânions e cátions, incluindo contaminantes. Devido à versatilidade metabólica dos microrganismos envolvidos nas reações redox de ferro, aplicações biotecnológicas têm sido desenvolvidas para a remediação de ambientes contaminados (WEBER et al., 2006). Outra importante aplicação da quantificação de Fe(II) / Fe(III) é o controle da mistura de partículas de minérios de ferro de diferentes procedências para a produção do ferro gusa no alto-forno (TAKEHARA et al., 2009). Os minérios de ferro brasileiros são compostos principalmente de hematita (Fe_2O_3), e as fases magnetita (Fe_3O_4 ou $Fe_2O_3 \cdot FeO$) e goethita ($FeOOH$) estão presentes em menores concentrações (FONTES, 2013). A magnetita é a única fase mineral contendo Fe (II) na sua estrutura. Sendo assim, essa fase mineral pode ser identificada pela quantificação do íon ferroso.

4. Quantificação de Fe(II) em Amostras Geológicas por via Úmida

A quantificação de Fe(II) por via úmida em amostras geológicas é realizada após a etapa de pré-tratamento das amostras que compreende a cominuição seguida da sua decomposição ácida. Ferro (II) em solução pode ser quantificado por titulometria de oxi-redução, espectrofotometria (colorimetria), polarografia ou cromatografia de íons (SAIKKONEN; RAUTIAINEN, 1993). Entretanto, as técnicas convencionalmente utilizadas para a quantificação de Fe (II) envolvem a titulometria de oxi-redução: permanganimetria (FLOCK; KOCH, 1993), cerimetria (MANDAL et al., 2016) e dicromatometria (OHLWEILER, 1976, FLOCK; KOCH, 1993) e a espectrofotometria (MANDAL et al., 2016). Na técnica espectrofotométrica, os reagentes geralmente utilizados para a complexação de Fe (II) são: orto-fenantrolina, ácido sulfosalicílico e ferrozina (BRAUNSCHWEIG et al., 2012). O reagente cromogênico 2,4,6-tri(2'-piridil)-1,3,5-triazina também foi utilizado (KRISHNAMURTI; HUANG, 1990; FLOCK; KOCH, 1993).

4.1. Pré-tratamento de amostras geológicas

Os problemas associados com a quantificação de Fe(II) têm início com a preparação da amostra. Recuperações de Fe(II) não satisfatórias podem ocorrer devido à oxidação atmosférica de Fe(II) e/ou contaminação com os materiais utilizados para a britagem e moagem das amostras (SAIKKONEM & RAUTIANEN, 1993). Os problemas associados com a decomposição das amostras serão discutidos a seguir.

4.2. Métodos de decomposição de amostras geológicas seguido pela quantificação de Fe(II) por titulometria de oxi-redução

Em 1993, Saikkonen e Rautianen compararam três métodos (Amonette & Scott, Wilson e Pratt) envolvendo titulometria de oxi-redução para a quantificação de Fe(II) em amostras minerais e de rocha. Trinta e uma amostras geológicas foram analisadas. Nos métodos de Amonette & Scott e Wilson, a oxidação atmosférica de Fe(II) durante a decomposição das amostras foi eliminada por sua oxidação imediata com adição de uma quantidade conhecida de vanadato de amônio à solução digestora contendo ácidos sulfúrico e fluorídrico (Amonette & Scott) ou ácido fluorídrico (Wilson). Após essa etapa, o excesso de vanadato de amônio reagiu com um excesso de solução de sulfato ferroso amoniacal. O excesso de Fe(II) foi titulado com uma solução padronizada de vanadato de amônio (Amonette e Scott) ou padrão de dicromato de potássio (Wilson). No método de Wilson, uma mistura de ácido sulfúrico + ácido fosfórico e ácido bórico foram adicionados após a decomposição. No método de Pratt, a amostra foi decomposta com uma mistura de ácidos sulfúrico e fluorídrico, aquecida até a ebulição à pressão atmosférica, e o ar foi expelido por vapor. Ferro(II) liberado foi titulado com uma solução padrão de dicromato de potássio. Recuperações satisfatórias e não satisfatórias de Fe(II) foram obtidas em todos os três métodos testados. As causas prováveis para a obtenção de recuperações não satisfatórias foram: (a) enxofre em minerais contendo sulfetos solúveis podem reduzir parte de Fe(III) causando aumento da fração mássica de Fe(II); (b) alguns minerais refratários contendo ferro, *p. ex.*, cromita, magnetita, ilmenita, turmalina, algumas granadas e estauroilita se dissolveram lentamente ou não se dissolverem nos três

métodos testados; (c) outras espécies causaram redução ou oxidação de ferro durante a decomposição das amostras. Elementos que estavam presentes nas amostras em menores estados de oxidação, tais como: vanádio (II), titânio (III) e tungstênio (III) podem ter causado recuperações superestimadas porque essas espécies reduziram qualquer Fe(III) presente na amostra. Elementos que estavam presentes nas amostras em maiores estados de oxidação, tais como: manganês (IV) e vanádio (V) podem ter causado baixas recuperações devido à oxidação de Fe(II); (d) consumo indevido de titulante (vanadato de amônio ou dicromato de potássio). Elementos que estavam presentes nas amostras em menores estados de oxidação podem ter sido oxidados por pentóxido de vanádio ou dicromato de potássio. Também, a maioria das substâncias orgânicas pode ter reduzido a solução titulante, causando erros consideráveis e (e) ferro metálico pode ter sido introduzido na amostra durante o processo de moagem, devido à sua conversão a sulfato ferroso durante a etapa de decomposição, causando assim, recuperações superestimadas de Fe(II).

4.3. Métodos de decomposição de amostras geológicas seguido pela quantificação de Fe(II) por colorimetria

Em 2012, Braunschweig e colaboradores pesquisaram vários parâmetros (concentração de HCl, temperatura e tempo de decomposição da amostra) envolvidos na decomposição de amostras geológicas utilizando uma solução de HCl seguida da quantificação de Fe(II) e Fe_{total} por colorimetria. Reagentes cromogênicos: fenantrolina e ferrozina foram testados. Decomposição das amostras utilizando 1 ou 6 mol L⁻¹ de HCl a 21 ou 60°C e condições óxicas ou anóxicas (utilização de caixa de luvas) foram testadas. Após a decomposição, a mistura foi centrifugada e uma alíquota do sobrenadante foi utilizada diretamente para a quantificação de Fe(II). Uma solução redutora de hidroxilamina foi adicionada à outra alíquota para a redução de Fe(III) para Fe(II) e quantificação de Fe_{total}. Uma solução de fluoreto de amônio para mascarar Fe(III) e uma solução tampão de acetato de amônio foram utilizadas para a quantificação de Fe(II) por colorimetria com fenantrolina. Recuperações satisfatórias ou não foram encontradas para as diferentes amostras e parâmetros testados.

Em 1993, Flock e Clock propuseram um método de quantificação de Fe(II) em amostras geológicas. A decomposição das amostras foi realizada com HCl concentrado. Uma solução saturada de carbonato de sódio foi adicionada para evitar a oxidação de Fe(II). Uma solução de fluoreto de amônio para mascarar Fe(III) e uma solução tampão de acetato de amônio foram utilizadas para a quantificação de Fe(II) por colorimetria com 2,4,6-tri(2'-piridil)-1,3,5-triazina. Os resultados de fração mássica de Fe(II) apresentaram boa concordância com os valores certificados.

4.4. Métodos de quantificação de Fe(II) em solução aquosa utilizando orto-fenantrolina

Na quantificação de Fe (II) presente em minerais silicosos, o método da fenantrolina é amplamente utilizado porque a orto-fenantrolina dissolve todo o Fe das matrizes minerais. O complexo formado com íons Fe (II) e orto-fenantrolina $[(C_{12}H_8N_2)_3 Fe]^{2+}$ de cor laranja, com máximo de absorvância a 508 (BRAUNSCHWEIG et al., 2012; LAZIC et al., 2019) - 510 nm (MANDAL et al., 2016), é estável na faixa de pH de 2 a 9 (LAZIC et al., 2019;

MANDAL et al., 2016). No entanto, resultados não acurados de Fe (II) são encontrados na presença de altas concentrações de Fe (III) (GENDEL, 2008; BRAUNSCHEWIG et al., 2012). Ferro(III) pode formar um complexo amarelo com orto-fenantrolina e apresentar uma ligeira absorvância no comprimento de onda máximo do complexo com Fe(II). Além disso, a absorvância do complexo com Fe(II) aumenta com o tempo porque o complexo com Fe(III) é vagorosamente reduzido ao complexo com Fe(II). Essa redução fotoquímica de Fe(III) ocorre na presença de excesso de 1,10-fenantrolina e exposição à radiação UV ambiente (BRAUNSCHEWIG et al., 2012). Essa redução também pode ser atribuída à constante de estabilidade do complexo com Fe(II), que é muito maior que a do complexo com Fe(III). Também, Fe(III) pode precipitar em pH 4,5, que é o valor geralmente utilizado para a formação do complexo com 1,10- ortofenantrilina (KRISHNAMURTI; HUANG, 1990). Portanto, um mascaramento de Fe (III) é necessário para a determinação de Fe em amostras que contenham Fe (II) e Fe (III). Os agentes mascarantes comumente usados são: fosfato, pirofosfato e fluoreto (BRAUNSCHEWIG et al., 2012).

Apesar de fluoreto ser utilizado como agente mascarante de Fe(III), seu uso é crítico. Sob certas condições, a presença de flúor acelera a oxidação atmosférica de Fe(II), resultando em recuperações subestimadas. Esse problema pode ser resolvido adicionando fluoreto à solução amostra com o pH ajustado para um valor baixo mas suficiente para todo o fluoreto estar praticamente como fluoreto de hidrogênio não dissociado ($pK_a = 3,45$). Em seguida, adiciona-se o reagente cromogênico, e finalmente é adicionada a solução tampão, suficiente para aumentar o pH até o valor necessário para a medida da absorvância. Então, o fluoreto de hidrogênio é desprotonado e o fluoreto mascara o Fe(III), enquanto que o Fe(II) reage com o reagente cromogênico e escapa da oxidação atmosférica (KRISHNAMURTI; HUANG, 1990).

5. Conclusão

As etapas de cominuição e decomposição de amostras geológicas bem como a quantificação de Fe(II) em solução aquosa por titulometria ou colorimetria com orto-fenantrolina apresentam inúmeros problemas analíticos, que podem prejudicar os resultados. Os problemas são basicamente os seguintes: (a) contaminação de ferro metálico na etapa de cominuição; (b) oxidação atmosférica de Fe(II) nas etapas de cominuição e decomposição das amostras; (c) decomposição incompleta de minerais refratários contendo ferro; (d) redução de Fe(III) e/ou oxidação de Fe(II) por outras espécies presentes nas amostras, que são solubilizadas durante a sua decomposição; (e) consumo indevido de titulante (vanadato de amônio ou dicromato de potássio) devido à oxidação de elementos com menores estados de oxidação e/ou de substâncias orgânicas, que estão presentes nas amostras; (f) formação do complexo ortofenantrilina-Fe(III) e (g) precipitação de Fe (III) em pH 4,5, que é o valor geralmente utilizado para a formação do complexo com ortofenantrilina.

6. Agradecimento

À minha orientadora, Dra. Maria Inês Couto Monteiro, ao Dr. Manuel Castro Carneiro, Andrey Linhares e Kátia de Cássia B. Alexandre pelo companheirismo 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 da bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

AHMED, I., KORMIN< K., RAJPUT, R., ALBEIRUTTY, M.H., REHAN, Z.A., QURESHI, J. The importance of iron oxides in natural environment and significance of its nanoparticles application. **Development and Prospective Applications of Nanoscience and Nanotechnology**, v.2, p.219-258, 2018.

BRAUNSCHWEIG, J., BOSCH, J., HEISTER, K., KUEBECK, C., MECKENSTOCK, R.U. **Journal of Microbiological Methods**, v.89, p.41-48, 2012.

FINKELSHTEIN, A.L., CHUBAROV, V.M. X-ray fluorescence determination of the FeO/Fe₂O₃^{tot} ratio in igneous rocks. **X-Ray Spectrometry**, v.39, p.17-21, 2010.

FLOCK, J., KOCH, K.H. Spectrophotometric determination of Fe(II) and total iron with 2,4,6-TRI(2'-pyridil)-1,3,5-triazine in iron ores and related industrial products. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.346, p.667-670, 1993.

FONTES, A.V. **Caracterização tecnológica de minério de ferro especularítico**. Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, UFRJ, 2013.

GENDEL, Y., LAHAV, O. Accurate determination of Fe(II) concentrations in the presence of a very high soluble Fe(III) background. **Applied Geochemistry**, v.23, p.2123-2129, 2008.

KRISHNAMURTI, G.S.R., HUANG, P.M. Spectrophotometric determination of Fe(II) with 2,4,6-TRI(2'-pyridil)-1,3,5-triazine in the presence of large quantities of Fe(III) and complexing ions. **Talanta**, v.31, p.145-148, 1990.

LAZIĆ, D., ŠKUNDRIĆ, B., PENAVIN-ŠKUNDRIĆ, J., SLADOJEVIĆ, S., VASILJEVIĆ, L., BLAGOJEVIĆ, D., OBRENOVIĆ, Z. Stability of tris-1,10-phenantroline iron (II) complex in different composites. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v.16, p.193-198, 2010.

MANDAL, B., SINHA, P.K., SEN, R., MANDAL, A.K. **A comparative spectrophotometric study using ferrozine and 1,10-ortho-phenantroline to evaluate the iron redox ratio (Fe²⁺/ ΣFe) in glass prepared by microwave heating**. *Analytical Sciences*, v.32, p.571-576, 2016.

OHLWEILER, O.A. **Química Analítica Quantitativa**, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2ª edição, vol. 2, 1976.

PILCHIN, A.N., EPELBAUM, L.V. **On the stability of ferrous and ferric iron oxides and its role in rocks and rock-forming minerals stability**. *Scientific Israel*, v. 6, p.119-136, 2004.

ROONASI P., HOLMGREN, A. **A study on the mechanism of magnetite formation based on iron isotope fractionation**. EPD Congress, San Francisco, p.15-19, 2009.

SAIKKONEN, R.J., RAUTIAINEN, I.A. **Determination of ferrous iron in rock and mineral samples by three volumetric methods.** Bulletin of the Geological Society of Finland, v.65, p.59-63, 1993.

SLOTZNICK, S.P., EILER, J.M., FISCHER, W.W. **The effects of metamorphism on iron mineralogy and the iron speciation redox proxy.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v.224, p.96-115, 2018.

TAKEHARA, L., VASCONCELOS, M.A.Z., HINRICHS, R., CUNHA, J.B.M., CHEMALE Jr, F. **Phase quantification in iron ore.** Mineral Processing and Extractive Metallurgy, v.118, p.168-174, 2009.

WEBER, K.A., ACHENBACH, L.A., COATES, J.D. **Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction.** Nature Publishing Group, v.4, p.752-764, 2006.