

Comparação da digestão do Ferro em minério de ferro usando sistema fechado (micro-ondas e HPA-S) e sistema aberto (chapa de aquecimento)

Comparison of iron digestion in iron ore using closed system (microwave and HPA-S) and open system (heating plate)

Caroline Diniz Valente Corrêa

Bolsista do Programa de Capacitação Institucional, Técnica em Química

Arnaldo Alcover Neto

Supervisor, Doutor em Química

Manuel Castro Carneiro

Co-supervisor, Doutor em Química

Resumo

Devido à importância do minério de ferro para economia do país, a digestão ácida para determinação dos teores de ferro tem despertado grande interesse em muitos laboratórios analíticos, e uma variedade de procedimentos têm sido publicadas para a determinação de ferro, já que o procedimento tradicional é laborioso requerendo tempo de análise. Para avaliar a eficiência de dois procedimentos analíticos, foram realizadas três digestões ácidas, uma em sistema fechado (forno micro-ondas), outra em sistema também fechado Digestor de alta pressão e temperatura – High Pressure Asher (HPA-S), e outro em um sistema aberto (chapa de aquecimento). Os três procedimentos apresentam vantagens e desvantagens: o micro-ondas e o HPA-S evitam a perda de elementos e compostos voláteis, porém têm limitação de massa de amostra, enquanto a chapa de aquecimento é mais simples e requer menos capacitação em instrumentação analítica, porém mais laborioso em comparação com os dois sistemas fechados. O analito Fe foi quantificado por duas técnicas de determinação: Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) e Espectrometria por Absorção Atômica.

Palavras-chave: ferro, digestão ácida, micro-ondas, HPA-S e chapa de aquecimento, ICP OES e AAS.

Abstract

Due to the importance of iron ore to the country's economy, acid digestion for the determination of iron contents has aroused great interest in many analytical laboratories, and a variety of procedures have been published for the determination of iron, since the traditional procedure is laborious requiring analysis time. To evaluate the efficiency of two analytical procedures, three acid digestions were performed, one in a closed system (microwave oven), another in a closed system High Pressure and Temperature Digester - High Pressure Asher (HPA-S), and another in an open system (heating plate). The three procedures have advantages and disadvantages: microwave and HPA-S avoid the loss of elements and volatile compounds, but have sample mass limitation, while the heating plate is simpler and requires less training in analytical instrumentation, however more laborious compared to the two closed systems. The Fe analyte was quantified by two determination techniques: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) and Atomic Absorption Spectrometry (AAS).

Key words: iron, acid digestion, microwave, HPA-S and hot plate, ICP OES and AAS.

1. Introdução

Neste trabalho, foi feita uma comparação da digestão ácida de amostra contendo ferro no forno de micro-ondas, em HPAS e em chapa de aquecimento, visando qual protocolo analítico de preparação de amostra em comparação com a chapa de aquecimento, pois já é um método utilizado e consagrado. Geralmente, na determinação de ferro (Fe) total em minérios de ferro por via úmida é utilizada uma digestão ácida da amostra, seguida pela determinação do analito por dicromatometria. A etapa de decomposição da amostra envolve repetidos ataques com HCl concentrado e secura em chapa elétrica. O procedimento é demorado podendo durar até 8 h. 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. A utilização do ácido clorídrico para a digestão do ferro é muito eficiente, visto que o HCl solubiliza o ferro com grande eficiência. Entretanto em sistema aberto a eficiência pode ser prejudicada devido à volatilização do ácido. A digestão do elemento por via-úmida pode ser realizada em sistemas fechados (forno de micro-ondas e HPAS) ou abertos (chapa de aquecimento).

2. Objetivos

Quantificar Fe por ICP OES e AAS, utilizando três métodos diferentes de abertura da amostra (forno de micro-ondas, HPA-S e chapa de aquecimento). Comparar os três métodos de digestão, avaliando a eficiência quanto à recuperação deste analito.

3. Materiais e Métodos

Micro-ondas:

Foi pesado cerca de 300 mg da amostra (com precisão de 0,1 mg). Dois materiais de referências certificados (MRC), para tubo de digestão de teflon, adicionados 6 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado, PA. Os tubos foram colocados no carrossel para digestão assistida por micro-ondas. Ao término, os frascos foram esfriados e em seguida foram abertos. Foram, transferida, a solução de amostra digerida para balões volumétricos de 100 mL, avolumando com água ultrapura.

Chapa de aquecimento:

Foi pesados cerca de 300 mg da para bécher de 250 mL. A amostra foi umedecida com água ultrapura e adicionados 30 mL de ácido clorídrico concentrado PA, levads à chapa de aquecimento à 110°C por 3h. Retirado da chapa e resfriado, filtrado para bécher de 400 mL. A solução foi levada ao aquecimento para a redução do volume para aproximadamente 20 mL (reservado – filtrado A). O papel de filtro foi calcinado em mufla à 800°C por 1h. O cadinho, apos a calcinação, foi arrefecido e adicionado 5 gotas de ácido sulfúrico 1:1 em água e 5 mL de ácido clorídrico concentrado PA. Aquecido em chapa elétrica e levada até a secura.

O resíduo foi fundido, em bico de Bunsen, com 2g de pirossulfato de potássio. Adicionados 25 mL de água Milli-Q e 5 mL de ácido clorídrico concentrado PA com aquecimento. O pH da solução da amostra foi ajustado para 8 com hidróxido de amônio PA (NH₄OH) e a mistura foi aquecida. A solução com a amostra foi filtrado com papel de filtro (média) e o filtrado foi descartado. No bécher de 400 mL (filtrado A), o precipitado recolhido no papel, foi dissolvido com 10 mL de ácido clorídrico (HCl) 1:2 em água. Foi adicionados 8 mL de solução aquecida de ácido clorídrico (HCl) 1:50 em água para lavar o papel. A solução do bécher de 400 mL (filtrado A) foi levado ao aquecimento para evaporação até redução do volume de aproximadamente 30 mL. A solução foi vertida para balão de 100 mL e avolumado com água Milli-Q. Os teores de Fe total foram determinados em ICP OES e AAS.

Digestor de alta pressão e temperatura – High Pressure Asher (HPA-S)

Foi pesados cerca de 300 mg de MRC. O MRC para tubo de digestão de quartzo. Foi adicionados 6 mL de ácido clorídrico concentrado PA. O tubo foi colocado para digestão assistida a alta pressão e temperatura. Foi transferida a solução de amostra digerida para tubo falcon de 50 mL, avolumando com água ultrapura. A determinação do elemento Fe foi efetuada em ICP OES e AAS. Os dois procedimentos, micro-ondas e HPA-S, foram realizados em duplicata e o procedimento por chapa elétrica foi realizado em triplicata. Em todos os procedimentos foram efetuados branco para acompanhar todo o tratamento.

4. Resultados e Discussões

As Tabelas 1 e 2 apresentam a fração mássica determinadas para os analitos Fe (Fe total) nos MRCs IPT 123 e DC14006a por ICP OES E AAS com tratamentos de digestão ácida em chapa de aquecimento, micro-ondas e HPAS. Os resultados obtidos para as amostras digeridas em nos sistemas fechados (micro-ondas e HPAS) e aberto (chapa elétrica) obtiveram soluções límpidas e em ótimas condições de introdução aos sistemas de determinação de Fe total, no caso deste trabalho, as técnicas Os teores de Fe indicados nas Tabelas 1 e 2, independentemente do tratamento da amostra e da técnica analítica utilizada na determinação de Fe total mostraram variação nas recuperações em relação aos valores certificados entre 88,4 e 103,9, muito próximo dos valores desejados para recuperações aceitáveis em rotinas laboratórias em caracterização tecnológica de minérios que são da ordem de 10%, ou seja, variando entre 90 e 110%. As amostras digeridas em chapa de aquecimento obtiveram as piores recuperações quando o analito Fe foi determinado em ICP OES, com valores de 88,4%. Ainda nas amostras digeridas em sistema aberto, as determinações pelas técnicas de AAS foram satisfatórias com recuperações de 98,6%. No caso das amostras tratadas em sistemas fechados, seja micro-ondas ou HPAS, todas as recuperações foram satisfatórias, variando entre 90,7 e 103,9%.

Tabela 1. Determinação da fração mássica do Fe no IPT 123 por ICP OES e AAS. São apresentados os valores certificados, os valores encontrados, o desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%) e a recuperação média. Chapa aquecedora e micro-ondas (n=3), HPA-S (n=2).

IPT 123 – ICP OES					
	Valores certificado (%)	Valores encontrados (média, %)	S (%)	RSD (%)	Recuperação média (%)
Chapa Aquecedora	65,1	57,6	0,90	1,57	88,4
Micro-ondas	65,1	59,5	0,94	1,57	91,4
HPA-S	65,1	59,1	0,54	0,91	90,7

IPT 23 – AAS					
	Valores certificado (%)	Valores encontrados (média, %)	S (%)	RSD (%)	Recuperação média (%)
Chapa Aquecedora	65,1	64,2	1,31	2,04	98,6
Micro-ondas	65,1	65,2	1,55	2,37	100,2
HPA-S	65,1	60,6	1,08	1,79	93,1

Tabela 2. Determinação da fração mássica dos analitos de interesse no DC14006a por ICP OES e AAS. São apresentados os valores certificados, os valores encontrados, o desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%) e a recuperação média. Chapa aquecedora e micro-ondas (n=3), HPA-S (n=2).

DC14006a – ICP OES					
	Valores certificado (%)	Valores encontrados (média, %)	S (%)	RSD (%)	Recuperação média (%)
Chapa Aquecedora	43,66	39,6	0,64	1,61	88,4
Micro-ondas	43,66	40,27	1,18	2,92	92,2
HPA-S	43,66	40,58	0,09	0,23	92,9

DC14006a – AAS					
	Valores certificado (%)	Valores encontrados (média, %)	S (%)	RSD (%)	Recuperação média (%)
Chapa Aquecedora	43,66	43,6	0,82	1,89	98,6
Micro-ondas	43,66	45,35	1,21	2,68	103,9
HPA-S	43,66	41,20	0,37	0,89	94,4

5. Conclusões

Observando as recuperações médias obtidas para os MRC IPT 23 e DC14006a, em termos de rotina de laboratório, as técnicas de abertura em sistema fechado mostraram melhores resultados quando avaliadas as recuperações em relação aos valores certificados dos MRCs utilizados. Adicionalmente, considerando as rotinas analíticas de um laboratório de caracterização de minérios, a técnica de abertura por micro-ondas é a que mais atende às necessidades, pois gera soluções com características adequadas às determinações em termos de tempo de trabalho e custo instrumental.

6. Agradecimentos

Ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, e aos meus orientadores ao Dr. Manuel Castro Carneiro, Kátia B. Alexandre e Andrey Linhares pela confiança, companheirismo e ajuda na elaboração do meu trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de 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.

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.

US EPA microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Method 3051A, revision 1, 2007.