

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
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 $\beta_{1,3}$ e do pico satélite FeSK β_5 , relacionar a razão I FeSK β_5 /I FeK $\beta_{1,3}$ com a razão dos teores de FeO e Fe₂O₃ total ([FeO]/[Fe₂O₃^{total}]) e verificar a existência de forte correlação linear inversa entre essas razões. As emissões FeK $\beta_{1,3}$ e FeSK β_5 são localizadas aproximadamente em 7,058 keV e 7,108 keV, respectivamente. Para definir um método de análise adequado, foram elencadas as variáveis independentes do método, que são o tamanho do passo (2 θ), o tempo (s), a corrente (mA). A partir delas foi montado um planejamento fatorial de varredura (triagem, *screening*), para descobrir qual a variável influencia e qual não influencia no processo. Como o espectrômetro possui dois detectores (fluxo e cintilação) que são utilizados nas análises, os detectores também foram incluídos como variáveis. O cristal e a voltagem não variaram. Foram analisados os resultados de 11 experimentos que duraram de 1 h a 5 h, numa única varredura (Fe-Co), utilizando 17 amostras de pastilhas prensadas, com diferentes proporções dos reagentes puros FeO e Fe₂O₃, e as razões das intensidades dos picos FeK $\beta_{1,3}$ e FeSK β_5 foram calculadas. Poucas correlações inversas foram obtidas em algumas faixas entre as razões dos teores de FeO/Fe₂O₃ e I FeSK β_5 /I FeK $\beta_{1,3}$ em alguns experimentos.

Palavras-chave: FeO; FRX; minérios de ferro; planejamento fatorial.

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 $\beta_{1,3}$ peak and the FeK β_5 satellite peak, relate the ratio I FeK β_5 /I FeK $\beta_{1,3}$ with the ratio of FeO and total Fe₂O₃ contents ([FeO]/[Fe₂O₃^{total}]) and verify the existence of a strong linear inverse correlation between these ratios. The FeK $\beta_{1,3}$ and FeK β_5 emissions are located approximately at 7.058 keV and 7.108 keV, respectively. To define an appropriate analysis method, the independent variables of the method were listed, which are step

size (2θ), time (s) and current (mA) and based on them, a factorial scanning planning (screening), to discover which variable influences and which does not influence the process. As the spectrometer has two detectors (flow and scintillation) that are normally used in XRF analyses, the detectors were also included as variables. The crystal and voltage did not vary. The results of 11 experiments lasting from 1 h to 5 h were analyzed, in a single scan (Fe-Co), using 17 samples of pressed tablets, with different proportions of the pure reagents FeO and Fe₂O₃, and the ratios of the intensities of the FeK $\beta_{1,3}$ and FeK β_5 were calculated. Few inverse correlations were obtained in some ranges between the ratios of FeO/Fe₂O₃ and I FeK β_5 /I FeK $\beta_{1,3}$ contents in some experiments.

Keywords: FeO; WDXRF; iron ores; factorial planning.

1. Introdução

O Brasil é 2º maior produtor de minério de ferro do mundo, sendo responsável por 19% da produção. É superado apenas pela China que produz 21% desse minério. As maiores jazidas brasileiras estão em Minas Gerais, com 61,2% das reservas nacionais, Mato Grosso do Sul, com 28,1% e o Pará, com 10,4%. O país é o 5º em reserva mundial do minério, com 17 bilhões de toneladas, sendo que as reservas do país e da Austrália, apresentam o maior teor de ferro contido, da ordem de 60% (ANDRADE; CUNHA e VIEIRA, 1995).

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 goethita (FeOOH), hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄ ou Fe₂O₃.FeO) e siderita (FeCO₃). Nos minérios de ferro brasileiros, a hematita é geralmente a fase predominante e a magnetita é o único que tem ferro ferroso em sua estrutura. Essa característica particular da magnetita permite que com a quantificação de Fe (II) na amostra, o mineral também possa ser quantificado.

A análise quantitativa das fases minerais constituintes de minérios de ferro é importante para avaliar a qualidade do mesmo 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 (Rietveld), espectroscopias Mössbauer e Raman e análises térmicas e químicas.

Por ser a análise química um dos meios de determinação dos constituintes do minério, todo processo que torne a análise mais simples, rápida e confiável tem sido avaliado. Um exemplo disso é a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), que vem sendo cada vez mais empregada, com resultados muito satisfatórios, na análise dos principais constituintes do minério de ferro (Fe, Si, Mg, Ca, Mn, K, Na, Ti e P) em substituição ao método comumente utilizado de fusão alcalina seguido de análise por espectrometria de absorção atômica por chama (F AAS) e/ou por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente aplicado (ICP OES), bem mais demorado e laborioso.

Embora o fato de que o estado de oxidação de um elemento na estrutura cristalina afete a posição e a intensidade de suas linhas características de emissão no espectro de raios-X fosse conhecido desde as décadas

de 50-60, somente no século XXI os pesquisadores Chubarov e Finkelshtein (2010) propuseram um método para a quantificação de Fe (II) em amostras geológicas por WDXRF.

A determinação precisa e acurada da fração mássica de ferro ferroso em rochas silicáticas e materiais de referência geológicos 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. Entretanto, o preparo da amostra a ser titulada também é um desafio, quando é evitado o uso de reagentes não indicados pela química verde, como o caso do HF, cada vez mais em desuso nas grandes mineradoras.

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 $FeK\beta_5/FeK\beta_{1,3}$ são as mais adequadas para a correlação inversa da razão $FeO/Fe_2O_3^{total}$ em amostras de rochas ígneas. Esses autores observaram uma forte correlação inversa entre as intensidades de emissão das transições $K-M_{4,5}$ (linha $FeK\beta_5$, $E = 7,108$ keV) / $K-M_{2,3}$ (linha $FeK\beta_{1,3}$, $E = 7,058$ keV) e a razão $FeO/Fe_2O_3^{total}$. Esses mesmos autores encontraram erros inferiores a 10% em amostras de materiais de referência certificados (MRC) de rochas ígneas contendo teores de $FeO > 1,5\%$, 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).

2. Objetivos

O objetivo do trabalho foi aplicar o planejamento experimental a fim de obter as melhores condições para alcançar uma boa correlação linear inversa entre $FeK\beta_5/FeK\beta_{1,3}$ com a razão dos teores de FeO e Fe_2O_3 total ($[FeO]/[Fe_2O_3^{total}]$), partindo de misturas dos reagentes sintéticos puros de FeO e Fe_2O_3 , visando determinar os teores de Fe (II) em amostras de minério de ferro por WDXRF, baseado nos trabalhos de Chubarov e Finkelshtein (2010, 2015) e Oliveira, Alcover Neto e Maia (2019).

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 PanAnalytical, com tubo de ródio com potência de 4 kW, com voltagem de 50 kV, corrente variando de 40, 60 e 80 mA, passo do goniômetro (*step size*) variando de 0,01, 0,03 e 0,05 graus 2θ , tempo variando de 200, 500 e 1000 s, varredura com $2\theta_i = 72$ e $2\theta_f = 92$, colimador de 150 μm e cristal de LiF (220).

Foram preparadas pastilhas prensadas com ácido bórico (1 g amostra: 0,3 g H_3BO_3), num total de 17 amostras de misturas dos reagentes puros FeO e Fe_2O_3 . Todos os reagentes empregados eram de grau analítico. A prensa utilizada para obtenção das pastilhas foi a Vaenox da Fluxana.

As proporções de FeO e Fe_2O_3 utilizadas nas 17 amostras são mostradas na Tabela 1 e foram baseadas nas razões obtidas de alguns MRCs disponíveis no laboratório e das 5 amostras*.

Tabela 1. Razões $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ das 17 amostras e de MRCs.

Amostras	$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$	MRC	$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$
1	0,000	Amostra-1*	0,0035
2	0,010	Amostra-2*	0,0088
3	0,016	DC14033	0,0162
4	0,025	PI 3.31	0,0172
5	0,030	Amostra-3*	0,0212
6	0,050	Amostra-4*	0,0248
7	0,069	Amostra-5*	0,0254
8	0,099	JK 28	0,0255
9	0,128	JK 30	0,2403
10	0,148	PI 3.21	0,2794
11	0,167	DC14013a	0,2845
12	0,196	DC14003d	0,0931
13	0,225	DC14006a	0,6081
14	0,243	FER 3	0,3063
15	0,290	FER 1	0,3077
16	0,337	FER 4	0,3893
17	0,383	FER 2	0,3897

Para o planejamento fatorial as variáveis independentes foram: o tamanho do passo (2θ), o tempo (s), a corrente (mA) e o detector (cintilação ou fluxo). Foi montada uma matriz do planejamento atribuindo os valores -1, 0 e +1 para as variáveis. Em seguida foi montada a matriz de experimento do planejamento fatorial fracionário ($2^{4-1=3}$), atribuindo os valores experimentais das variáveis, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Matriz de experimentos do planejamento fatorial.

Matriz de Experimentos				
Experimento	Step size (2θ)	Time (s)	Corrente (mA)	Detector
1	0,01	200	40	Fluxo
2	0,05	200	40	Cintilação
3	0,01	1000	40	Cintilação
4	0,05	1000	40	Fluxo
5	0,01	200	80	Cintilação
6	0,05	200	80	Fluxo
7	0,01	1000	80	Fluxo
8	0,05	1000	80	Cintilação
9 (PC)	0,03	500,25	60	Cintilação
10 (PC)	0,03	500,25	60	Cintilação
11 (PC)	0,03	500,25	60	Cintilação

PC = PONTO CENTRAL

4. Resultados e Discussão

A avaliação estatística das réplicas do ponto central (PC) mostrou que não existiu repetibilidade entre os experimentos 9, 10 e 11, conforme exibido na Figura 1. Entretanto o Experimento 9 apresentou boa correlação inversa ($R^2 = 0,9376$) entre $FeO/Fe_2O_3^{total}$ e $I_{K\beta_5}/I_{K\beta_{1,3}}$ apenas entre as amostras 10 a 16 ($FeO/Fe_2O_3^{total}$ entre 0,148 e 0,383).

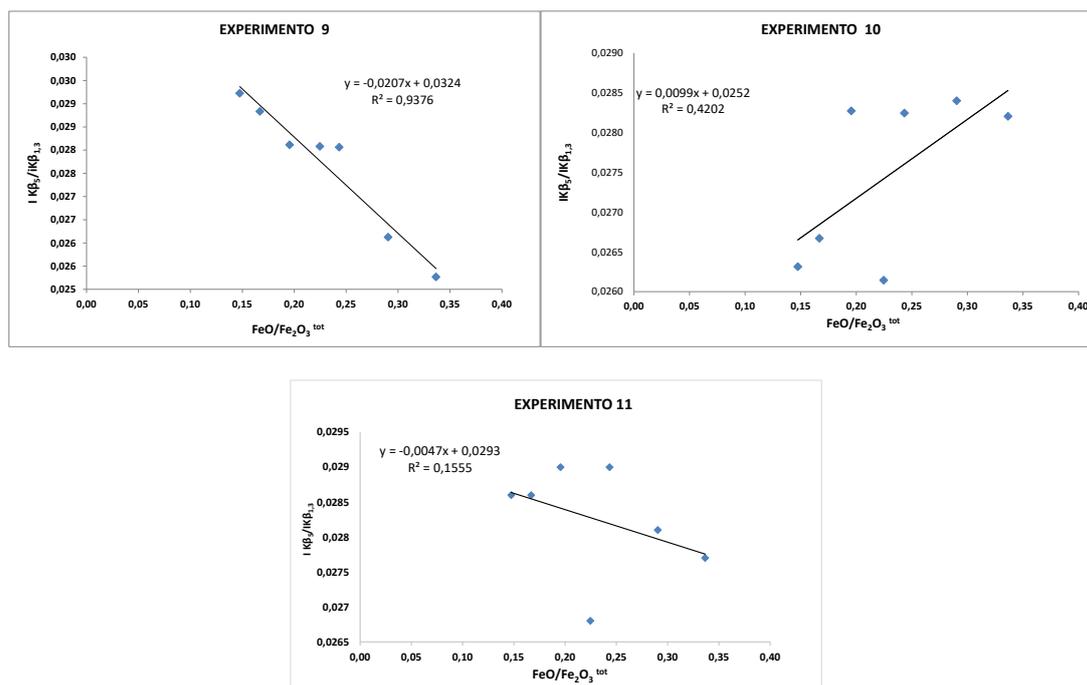


Figura 1. Correlação entre $I_{K\beta_5}/I_{K\beta_{1,3}}$ e a razão $FeO/Fe_2O_3^{total}$ para os experimentos 9, 10 e 11 (PC).

Além disso, foi possível verificar que em vários experimentos houve a formação do “ombro” característico da linha satélite $K\beta_5$ do ferro e sua identificação pelo espectrômetro, como nos Exp 2 (exceto em 1 amostra), 3 (exceto em 3 amostras), 5 (linha serrilhada nessa região), 8, 9, 10 e 11, possibilitando acessar a intensidade máxima do pico e sua localização (keV), no Exp 4 houve a formação do “ombro”, mas sem a identificação do

pico satélite pelo espectrômetro (Exp 4) e em alguns outros não houve a formação do “ombro” do pico satélite (Exp 1, 6 e 7). A Figura 2 mostra espectros dos três casos descritos.

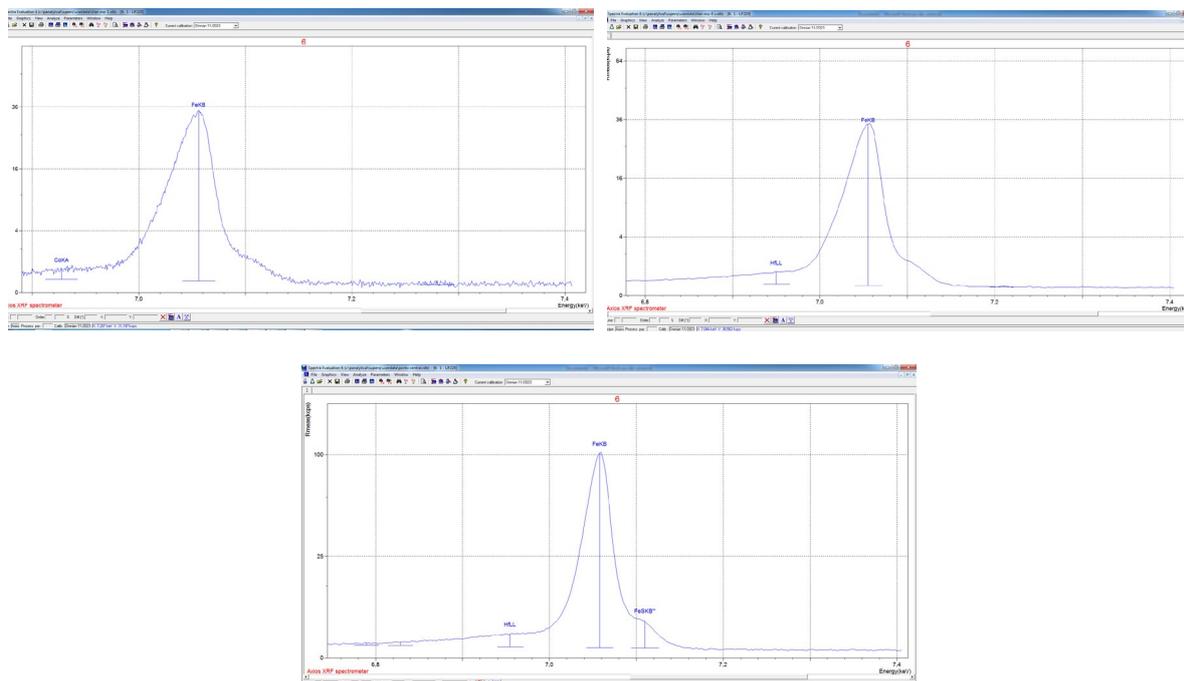


Figura 2. Espectros dos experimentos 1, 4 e 9, respectivamente

Apesar da falta de linearidade observada, foi possível verificar que as intensidades das linhas $K\beta_5$ e $K\beta_{1,3}$ apresentaram grande dependência das variáveis instrumentais estudadas. O planejamento fatorial fracionário indicou que as variáveis corrente, detector e a interação entre o tamanho do passo e o tempo tiveram efeito positivo na intensidade das linhas estudadas. A Figura 3 apresenta o gráfico de Pareto para as linhas $K\beta_5$ e $K\beta_{1,3}$.

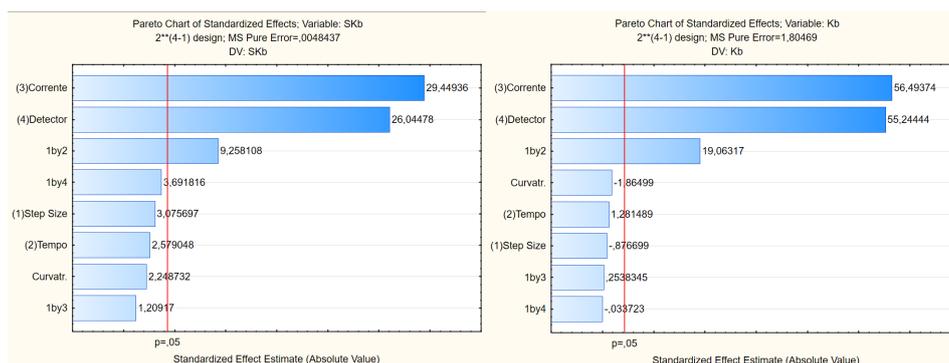


Figura 3. Gráfico de Pareto para as linhas $K\beta_5$ (esquerda) e $K\beta_{1,3}$ (direita)

5. Conclusão

O presente trabalho evidenciou que não houve correlação linear entre as razões das intensidades $K\beta_5/K\beta_{1,3}$ e a razão FeO/Fe_2O_3 total. Apesar disso, o planejamento fatorial fracionário indicou que as variáveis corrente, detector e a interação entre o tamanho do passo e o tempo tiveram efeito positivo na intensidade das linhas estudadas.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela infraestrutura para realização do trabalho, ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto e meus colegas da COAMI, especialmente ao Andrey, Larissa, Gabriel, Matheus e Guilherme.

7. Referências Bibliográficas

ALBEE, A.L.; CHODOS, A.A. Semiquantitative Electron Microprobe Determination of Fe²⁺/Fe³⁺ and Mn²⁺/Mn³⁺ in Oxides and Silicates and its Application to Petrologic Problems. **American Mineralogist**, vol. 55, Nº 3-4, p. 491-501, 1970.

ANDRADE, M.L.A.; CUNHA, L.M.S., VIEIRA, J.R.M. **O mercado mundial de minério de ferro e a inserção brasileira**. BNDES: Biblioteca Digital, 1995. Disponível em <http://www.bndes.gov.br>. Acesso em 24 out. 2022.

BAYDAS E. and ÖZ E. Chemical effects in the K α 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 Statística**. Rio de Janeiro. Brasil: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2003. 260p.

CHUBAROV, V.M.; FINKELSHEIN, A.L. X-Ray Fluorescence Determination of the FeO/Fe₂O₃^{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.

OLIVEIRA, J.V.; ALCOVER, A.; MAIA, L.B. Determinação de FeO e Fe₂O₃ 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.