

# **Avaliação da digestão ácida de minério de ferro em forno de micro-ondas para a especiação de ferro: trabalhos executados em 2020**

**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, Mestre em Química

## **Resumo**

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) em 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**

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 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 dicromatometria em dois materiais de referência certificados (MRCs). 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 Mineraias

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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e as fases magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ ) e goethita ( $\text{FeOOH}$ ) 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 sulfossilicílico 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).

## 5. Procedimento Analítico

Neste trabalho, não foi possível utilizar o forno micro-ondas para digestão das amostras, pois o mesmo estava em manutenção. Em seu lugar, foi utilizado o método tradicional de digestão em chapa de aquecimento. Neste procedimento, a amostra geológica é decomposta com ácido fluorídrico e ácido sulfúrico e o ferro(II) é determinado por titulação com solução padrão de dicromato de potássio, usando difenilamina sulfonato de bário como indicador de acordo com o seguinte procedimento: 500 mg da amostra foram pesados em um cadinho de platina, seguido da adição de 10 mL de ácido sulfúrico (1:2). Após 3 minutos de repouso, foram adicionados 5 mL de ácido fluorídrico concentrado. Em seguida, o cadinho foi coberto com tampa de platina e aquecido em chapa, sem ferver, durante 7 minutos. Em paralelo, foi preparado em um bécher de 400 mL, 200 mL de solução saturada de ácido bórico e 1,5 mL do indicador (difenilamina sulfonato de bário), ao qual foram adicionados 5 mL da solução de fortificação (solução de sulfato ferroso amoniacal). Após agitação vigorosa, o cadinho foi retirado da chapa de aquecimento e imergido na solução de ácido bórico. O cadinho foi retirado do bécher e lavado com água deionizada. Finalmente, a solução foi imediatamente titulada com a solução padrão de dicromato de potássio 0,0278N, até o aparecimento de coloração púrpura, estável durante cerca de 30 segundos.

## 6. Trabalhos Executados em 2020

Neste trabalho, foram utilizados dois MRCs para a validação do método proposto de titulação do Fe (II) por dicromatometria; arg 007 e arg 008. Enquanto a argila 007 tem 0,08% m/m de FeO, a argila 008 tem 0,052% m/m de FeO. Após dissolução das amostras de argila com uma mistura de ácido fluorídrico e sulfúrico, o Fe(II) em solução foi titulado com solução padrão de dicromato de potássio, usando difenilamina sulfonato de bário como indicador. A todas as amostras foram adicionados 5 mL de uma solução contendo 142,4 mg L<sup>-1</sup> de Fe(II), método da adição padrão, para assegurar a leitura do ponto final da titulação nos casos em que a concentração de Fe(II) na amostra fosse muito baixa. Os resultados são apresentados na Tabela 1. Observa-se uma excelente recuperação de Fe(II) na argila 008 e total ausência de recuperação na argila 007. Este resultado provavelmente

está associado com a ausência de compostos oxidantes na arg 008 e a presença de oxidantes na arg 007. Tais compostos oxidantes, após a dissolução da amostra, seriam responsáveis pela imediata oxidação do Fe (II) para Fe (III), resultando em valores subestimados ou até mesmo em concentrações iguais a zero. Tais diferenças, poderiam ser parte da explicação da excelente recuperação de Fe(II) na amostra de argila 008 e a total ausência de recuperação de Fe(II) na argila 007. Para confirmar esta hipótese, análises de DRX e MEV deverão ser realizadas para identificação destes compostos.

Tabela 1. Resultados da quantificação da fração mássica de Fe(II) em amostras de argila por dicromatometria.

Argila	Massa de amostra, g	Volume de titulante, mL	%FeO	Média %	Rec %
Arg 007	0.5000	0.500	-0.014		
Arg 007	0.5001	0.500	-0.014		
Arg 007	0.5000	0.550	0.006		
Arg 007	0.5000	0.550	0.006		
Arg 007	0.5001	0.525	-0.004		
Arg 008	0.5000	0.675	0.056	0.054	103.8
Arg 008	0.5001	0.675	0.056		
Arg 008	0.5000	0.675	0.056		
Arg 008	0.5000	0.675	0.056		
Arg 008	0.4999	0.650	0.046		
Branco	0.0000	0.550	0.000		

## 7. Conclusões

Neste trabalho, foi possível concluir que a presença de compostos oxidantes nas amostras contendo Fe (II) pode ser um fator interferente na titulação deste analito, tendo em vista a oxidação do Fe (II) para Fe (III). O trabalho continuará para identificação e mitigação desta interferência.

## 8. Agradecimentos

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.

## 9. 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/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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-phenatroline 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 ( $Fe^{2+}/\Sigma Fe$ ) 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., EPPELBAUM, 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.

STUCKI, The quantitative assay of minerals for  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  using 1,10-phenanthroline: II. A photochemical method. **Soil Science Society of America Journal**, v. 45, p.638-641, 1981.

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.