

Determinação de Ferro Total em Amostras de Minérios Concentrados por Dicromatometria

Sharon Cerqueira Soares

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnico em química, COAM, CETEM

Arnaldo

Orientador, Geoquímico, D. Sc.

Resumo

O método utilizado para determinar ferro total em minérios de ferro concentrados foi a dicromatometria, com detecção visual do ponto de equivalência. Apesar de ser um método clássico, ele tem uma boa aplicabilidade, além de ser de baixo custo, rápido e de fácil manuseio. Neste trabalho são apresentadas as etapas desde a digestão ácida da amostra até a determinação de ferro por titulação, e a quantidade de análises de determinação de ferro realizadas no laboratório do GOA (Grupo de Química Analítica). As análises foram acompanhadas com o material de referência certificado (MRC) NCS DC 14003d. Os resultados foram considerados satisfatórios.

1. Introdução

A análise química quantitativa pode ser realizada por métodos tradicionais denominados métodos clássicos ou por técnicas modernas chamadas de métodos instrumentais. Dentre as características dos métodos clássicos (gravimetria e volumetria) se destaca a medição de um parâmetro (massa ou volume) que se relaciona diretamente com a quantidade da matéria (SKOOG, 2012).

Uma análise quantitativa envolve uma sequência de etapas, na qual a primeira etapa essencial é a seleção do método. O método selecionado depende da exatidão requerida, do tempo e dos recursos disponíveis para a análise. A complexidade e o número de componentes presentes na amostra influenciam na escolha do método. A etapa seguinte é preparação da amostra. Para gerar informações representativas, uma análise precisa ser realizada com uma amostra que tem a mesma composição do material do qual ela foi amostrada. Durante a preparação, a amostra precisa ser misturada a fim de garantir homogeneidade para gerar informações representativas (SKOOG, 2012).

A etapa de decomposição das amostras é a etapa mais crítica e demorada, que apresenta maior custo e na qual são cometidos mais erros. Um dos métodos mais antigos e utilizados é a decomposição por via-úmida, da qual o procedimento será descrito neste trabalho.

A dicromatometria é muito utilizada para a determinação da concentração de ferro em determinadas amostras de minérios. Esse método se baseia na titulação de ferro previamente reduzido a Fe(II) pelo cloreto de estanho (II) com solução padrão de dicromato de potássio. O dicromato é utilizado em meio ácido, pois ele é um forte oxidante nesse meio, e também por que em meio básico o dicromato é convertido a cromato. Após redução do ferro, cloreto de mercúrio (II) é adicionado para eliminar o excesso de cloreto de estanho (II), pois este, por ser

um redutor forte, que consumiria o dicromato, levando a erros na determinação da concentração de ferro na amostra. Um indicador de oxi-redução, o difenilaminsulfonato de bário foi usado em presença de ácido fosfórico. O ácido fosfórico forma um complexo com íon ferro (III), assegurando uma nítida mudança de coloração no final da titulação (CETEM^a).

2. Objetivos

O objetivo do trabalho foi determinar a concentração de ferro total em amostras de minério de ferro concentrado utilizando um método clássico de titulação volumétrica. Também é apresentado o número de amostras analisadas no período de Junho/2014 a Junho/2015. A exatidão dos resultados foi avaliada através da análise do MRC NCS DC 14003d de minério de ferro contendo 51,69 % de ferro. Além disso, os resultados foram comparados com aqueles obtidos por espectrometria de absorção atômica com chama (EAA).

3. Material e Métodos

3.1 Equipamento

Uma estufa da Nova Ética, modelo NE 0807 (Brasil) foi utilizada para a secagem da amostra. Uma balança analítica da SARTORIUS, modelo TE214S (Brasil) foi utilizada para a medida de massa. Uma chapa elétrica de aquecimento da Fisatom foi utilizada na digestão da amostra. Um espectrômetro de absorção atômica com chama (EAA) da Agilent, modelo SpectrAA-55B foi utilizado para a determinação de Fe. As condições operacionais foram: chama de ar / acetileno (99,7 a 99,8% de pureza), corrente da lâmpada igual a 15 mA e comprimento de onda igual a 248,3 nm.

3.2. Material

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, a água utilizada foi deionizada em um sistema de Aquapur, modelo Permuton E.J. Krieger & Cia LTDA. Os ácidos HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄ e os reagentes NH₄OH, NH₄Cl, SnCl₂, HgCl₂, C₂₄H₂OBaN₂O₆S₂ e K₂Cr₂O₇ foram fornecidos pela VETEC (Brasil). Um dessecador contendo sílica gel foi utilizado para arrefecimento das amostras e reagentes. Foram analisadas 9 amostras de minério de ferro e um MRC de minério de ferro NCS DC 14003d contendo 51,69 % de ferro.

As soluções foram preparadas conforme descrito:

- Solução de cloreto de estanho (II) 5%: foram dissolvidos 5 g de SnCl₂ em 50 mL de HCl concentrado, e o volume de 100 mL foi completado com água.
- Solução saturada de cloreto de mercúrio (II) 10%: foram dissolvidos 10 g de HgCl₂ em água, e o volume de 100 mL foi completado com água.
- Solução de difenilamina sulfonato de bário 1%: foi dissolvido 1 g de C₂₄H₂OBaN₂O₆S₂ em água, e o volume de 100 mL foi completado com água. A solução foi filtrada e depois foi adicionado 1 mL de H₂SO₄ concentrado.

- Solução padrão de dicromato de potássio 0,01 mol L⁻¹: foram dissolvidos 2,942 g de K₂Cr₂O₇, previamente seco em estufa, em água, e o volume de 1000 mL foi completado com água.

3.3 Procedimento:

3.3.1. Digestão

A amostra foi seca em estufa a 105°C por cerca de 1 h. Foram medidas três alíquotas de amostra, cada uma contendo aproximadamente 1,0 g. Cada alíquota foi transferida para um béquer de 250 mL. Gotas de água foram adicionadas para umedecer a amostra, e em seguida, 20 mL de HCl concentrado foram adicionados. O béquer contendo a mistura foi levado à ebulição em chapa de aquecimento até digestão da amostra. O ataque com HCl foi repetido mais duas vezes para a digestão total da amostra. Após arrefecimento da solução, uma alíquota de 25 mL de HCl 20% v/v foi adicionada. A mistura no béquer foi aquecida até a ebulição em chapa de aquecimento para dissolver os sais presentes. Após arrefecimento da solução, ela foi avolumada a 100 mL com água e em seguida, homogeneizada. Alíquotas dessa solução foram utilizadas para a determinação de Fe por dicromatometria e por EAA (CETEM^b).

3.3.2. Determinação de Fe por dicromatometria

Uma solução de cloreto de estanho (II) foi adicionada (gota a gota) a uma alíquota de 5 mL da solução digerida, até descorar a solução, a fim de reduzir Fe³⁺ a Fe²⁺, e duas gotas foram adicionadas em excesso. A solução foi submetida a um banho de gelo para resfriamento rápido imediatamente após a adição de cloreto de estanho (II), a fim de impedir que o oxigênio presente no ar oxidasse o íon Fe²⁺. Uma alíquota de 10 mL de solução saturada de cloreto de mercúrio (II) foi adicionada para eliminar o excesso de cloreto de estanho (II) e impedir que ele reaja com o Fe²⁺ causando erro experimental. Uma alíquota de 5 mL de ácido fosfórico foi adicionada para complexar o Fe³⁺ (complexo incolor) e facilitar a visualização do indicador. Alíquota de 10 mL de ácido sulfúrico (1:1) foi adicionada a fim de favorecer a formação de Fe³⁺ na titulação com a solução de dicromato. Algumas gotas de indicador difenilamina sulfonato de bário foram adicionadas para produzir uma mudança de cor nítida e forte, pois a cor verde derivada dos íons Cr³⁺, formados pela redução do dicromato, não permite a visualização do ponto final da titulação. Em seguida, a solução foi titulada com solução padrão de dicromato de potássio 0,01 mol L⁻¹. Após a oxidação de todo Fe²⁺, o dicromato reage com o indicador difenilamina (incolor), e esse é oxidado a difenilbenzidina (coloração violeta), sendo assim, é possível observar o ponto final da titulação. As concentrações de ferro total nas amostras, na amostra de referência e na solução branco foram calculadas a partir do volume gasto de titulante. As equações de oxi-redução e a fórmula para a determinação da concentração de Fe estão representadas no fluxograma (Figura 1).

3.3.3. Determinação de Fe por espectroscopia de absorção atômica com chama

Uma alíquota de 2,5 mL foi utilizada para a determinação de Fe por EAA.

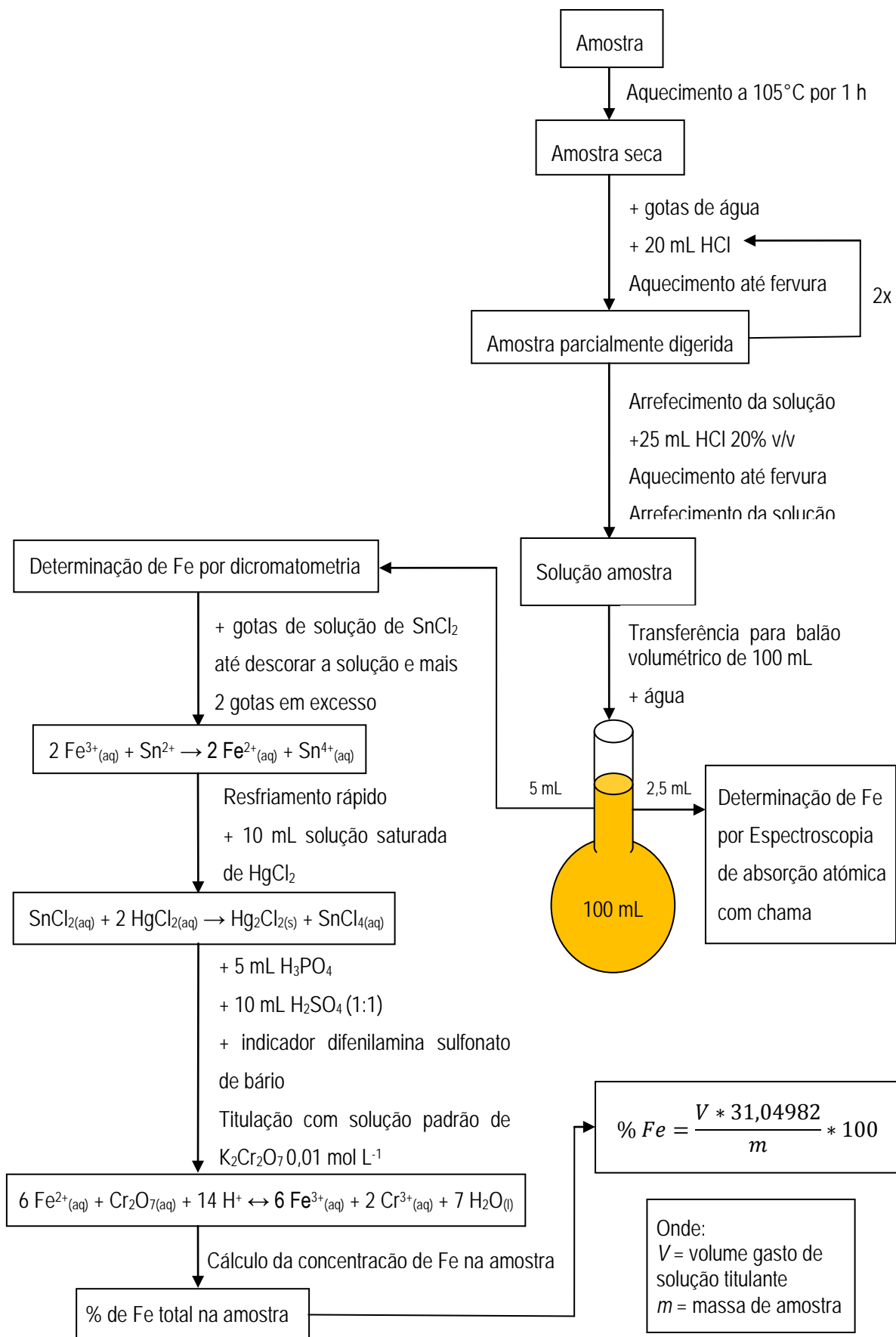


Figura 1: Fluxograma do procedimento para determinação de ferro por dicromatometria.

4. Resultados e Discussão

A recuperação de Fe obtida para a amostra certificada NCS DC 14003d foi de 98 %, indicando que o método é exato. Os desvios padrão relativos obtidos foram **satisfatórios** ($\leq 0,5$ %), indicando que o método é preciso. As concentrações de Fe determinadas por dicromatometria e EAA foram semelhantes, quando o teste *t* de Student foi utilizado. Cerca de 20% das determinações de Fe (total de 454 determinações) realizadas no período de Junho/2014 a Junho/2015 na COAM / CETEM foram realizadas por dicromatometria.

Tabela 1: Concentrações de Fe determinadas por dicromatometria e EAA com chama (n=3)

Amostra	Concentração de Fe (%)	
	Dicromatometria	EAA
1746	10,3 ± 0,5	9,9 ± 0,4
1747	12,3 ± 0,3	11,9 ± 0,5
1748	14,1 ± 0,4	14,9 ± 0,5
1749	15,2 ± 0,2	15,8 ± 0,4
1750	17,7 ± 0,3	17,8 ± 0,3
1751	19,1 ± 0,4	19,1 ± 0,5
1752	26,8 ± 0,5	26,4 ± 0,4
1753	36,6 ± 0,1	36,2 ± 0,3
1754	23,4 ± 0,2	23,6 ± 0,5
NCS DC 14003d	50,9 ± 0,3	50,8 ± 0,6

5. Conclusão

A dicromatometria utilizada para a determinação de Fe é um método simples, exato (recuperações de 98%) e preciso (desvios padrão $\leq 0,5\%$).

6. Agradecimentos

Ao meu orientador Arnaldo, ao CNPq pela bolsa concedida, a equipe da via-úmida pelo apoio, e ao CETEM pela oportunidade de aprendizado.

7. Referências Bibliográficas

SKOOG, D. A., **Fundamentos de Química Analítica**, São Paulo: CENGAGE Learning, 8ª Ed., p. 298-312, 2012.

CETEM^a, **Determinação de Fe, Banco de dados** – Métodos de análises químicas, CETEM, 2003.

CETEM^b, **Digestão ácida com HCl para Fe e demais elementos - Minério de ferro, aglomerados e concentrados**, Instrução de Trabalho 1DA1, COAM / CETEM, 2003.