

# **DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL EM MINÉRIOS DE FERRO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR**

**Gracielle Jardim Evangelista**  
Bolsista Capacitação Institucional

**Manuel Castro Carneiro**  
Orientador, Químico, D. Sc.

## **Resumo**

O fósforo é uma das impurezas indesejáveis presentes nos minérios de ferro. A presença de altos teores de fósforo torna o aço quebradiço e com fraturas. Por isso é extremamente importante determinar a concentração total deste analito nesta matriz. Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos para a determinação de fósforo total em amostras de minérios de ferro utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção molecular. As análises foram acompanhadas com um material de referência certificado (MRC) IPT 23A. Os resultados foram considerados satisfatórios, indicando boa precisão e exatidão.

## **1. Introdução**

O consumo de minério de ferro ainda é um dos índices considerados na medida da industrialização de um país (FRICK, 2008). O Brasil é o segundo maior produtor de minério de ferro, conforme a Conferência das Nações Unidas para o Comércio e o Desenvolvimento (UNCTAD). A Figura 1 apresenta a produção mundial e brasileira de ferro no período de 2000 a 2010. A produção brasileira em 2010 foi de 372 milhões de toneladas, o que equivale a 15% do total mundial (2,4 bilhões de toneladas) ficando atrás apenas da Austrália (IBRAM, 2013). É bem conhecido o efeito indesejável que impurezas como o fósforo causam aos produtos e operações de aglomeração, na redução do minério de ferro e refino dos aços. A presença de fósforo em teores elevados torna o aço quebradiço e com fraturas, o que influencia o valor de mercado do minério de ferro. Os métodos usuais de beneficiamento normalmente não são capazes de remover totalmente o fósforo presente em alguns tipos de minérios de ferro, a fim de tornar o teor deste contaminante aceitável abaixo de 0,05% (CHENG *et al.*, 1999).

A forma na qual o fósforo se encontra nos minérios de ferro ainda não é bem conhecida, mas com base nos resultados encontrados para amostras sintéticas de goethita e hematita pode-se inferir que o fósforo, provavelmente na forma de fosfato, se encontra adsorvido na superfície das partículas, ocluído nos microporos, inserido na estrutura cristalográfica ou como mineral fosfatado (GÁLVEZ *et al.*, 1999).

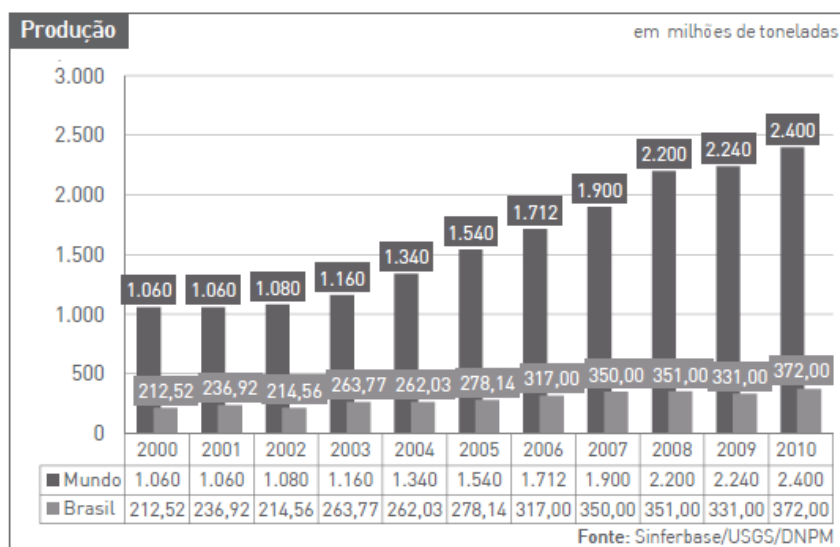


Figura 1. Produção mundial e brasileira de ferro no período 2000 a 2010 (IBRAM, 2013).

A técnica mais utilizada para a determinação de fósforo em minérios de ferro envolve a espectrofotometria de absorção molecular com prévia solubilização ácida do fósforo (BHARGAV & GMITRO, 1981). A análise quantitativa por espectrofotometria de absorção molecular é um método analítico baseado na absorção de radiações ultravioleta e visível por espécies iônicas ou moleculares em solução. As radiações nestas regiões envolvem fótons com energia suficiente pra provocar transições dos elétrons de valência. A absorção é um processo específico relacionado com a estrutura da espécie absorvente. Quando se faz passar um feixe de radiação monocromática através de uma solução contendo uma espécie absorvente para o comprimento de onda da radiação, uma parte da energia radiante é absorvida, e a parte restante é transmitida pelo meio. A transmitância representa a fração da energia radiante incidente que é transmitida pela solução. A lei de Lambert-Beer (Equação 1) permite estabelecer a relação necessária entre a transmitância e a concentração da espécie absorvente. A absorvância de uma solução é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente quando se fixa o caminho ótico (OHLWEILER, 1976).

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon cl = A \quad (1)$$

Onde,  $I_0$  = luz incidida,  $I_t$  = luz transmitida,  $\epsilon$  = absorvidade molar,  $c$  = concentração do analito e  $l$  = caminho ótico e  $A$  = absorvância.

O método tradicional para determinação de fósforo por espectrofotometria é baseado na reação do fosfato com o molibdato de amônio para formação de um complexo azul que absorve na faixa de comprimento de onda de 650 a 700 nm. Entretanto, a obtenção deste complexo é acompanhada pela formação de um precipitado fino. Por isso, foi proposto um método alternativo baseado na formação de um complexo amarelo,

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4\text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot 16\text{MoO}_3$ , a partir da reação do fosfato com uma solução contendo molibdato de amônio  $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_{24} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  e metavanadato de amônio  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$  em meio ácido. Esta solução é muito estável e não ocorre precipitação durante a reação ou estocagem. O complexo formado absorve no comprimento de onda em torno de 400 nm (BOWDEN *et al.*, 2002).

## 2. Objetivo

O objetivo do trabalho foi determinar a concentração de fósforo total em amostras de minério de ferro utilizando a técnica espectrofotometria de absorção molecular. A exatidão dos resultados obtidos foi avaliada através da análise do material de referência certificado (MRC) de minério de ferro IPT 23A, contendo  $0,042 \pm 0,002\%$  de P.

## 3. Material e Métodos

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, e a água utilizada para o preparo das soluções foi deionizada em um sistema da Aquapur, modelo Permution E.J. Krieger & Cia LTDA. Os reagentes metavanadato de amônio  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$ , molibdato de amônio  $((\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , os ácidos (HCl, e  $\text{HNO}_3$ ) e a solução padrão estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de P foram fornecidos pela VETEC (Brasil). Foi utilizado um espectrofotômetro UV-visível modelo DR-5000 da Hach e cubetas de quartzo com percurso ótico de 10 mm.

### 3.1. Preparo de soluções

*Solução de Metavanadium:* foram dissolvidos separadamente 1,25 g de metavanadato de amônio em 500 mL de ácido nítrico (1:1) e 50 g de molibdato de amônio tetra-hidratado em água deionizada. Em seguida, as duas soluções foram transferidas para balão volumétrico de 1000 mL, e o volume foi completado com água.

*Solução padrão intermediária de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de P:* Foi retirada uma alíquota de 2,5 mL da solução padrão estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de P e transferida para um balão de 50 mL. O volume foi completado com água. As soluções padrão utilizadas para a construção da curva analítica ( $1,0 - 8,0 \text{ mg L}^{-1}$  de P) foram utilizadas logo após o seu preparo.

### 3.2. Procedimento

Uma massa em torno de 1,0 g de amostra previamente seca a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  foi transferida quantitativamente para um béquer de 250 mL. Foram adicionados 20 mL de HCl, e a mistura foi deixada em chapa de aquecimento com amianto em temperatura branda até a secura completa. Em seguida, foram adicionados 10 mL de  $\text{HNO}_3$ , e o material foi desagregado com bastão de vidro e levado novamente à secura. Foram adicionados 50 mL de HCl 1:1 (v/v), e o béquer foi coberto com vidro de relógio liso, e deixado em ebulição por 1 h. A solução contendo um resíduo foi filtrada utilizando papel de filtro malha fechada, e o filtrado foi transferido para um balão de 100 mL. O volume foi então completado com água. Para o desenvolvimento da cor, foi retirada uma alíquota de 20 mL

dessa solução, e transferida para um balão de 50 mL. Em seguida, foram adicionados 10 mL da solução de metavanádio, a solução foi completada com água e deixada em repouso durante 30 min. A medida de absorvância do complexo formado foi realizada no comprimento de onda igual a 420 nm. O mesmo procedimento de desenvolvimento da cor foi realizado nas soluções padrão. A faixa linear da curva analítica foi de 1,0 – 8,0 mg L<sup>-1</sup> de P.

#### 4. Resultados e Discussão

A curva analítica obtida ( $y = 54,547x + 28,084$ ) apresentou boa linearidade ( $r^2 = 0,9996$ ) na faixa de concentração estudada (1,0 - 8,0 mg L<sup>-1</sup> de P). Foram analisadas seis amostras de minério de ferro em triplicata e um MRC. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos de P e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em % nas amostras e no MRC IPT 23A (n=3). O desvio padrão relativo foi ≤ 10%. A recuperação obtida para o MRC (98%) indicou exatidão do método, validando assim o procedimento utilizado.

Tabela 1. Concentração de P e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%) nas amostras e no MRC IPT 23A

Amostra	Concentração de P %	Concentração de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
1	0,053 ± 0,001	0,121 ± 0,003
2	0,052 ± 0,004	0,119 ± 0,009
3	0,16 ± 0,006	0,36 ± 0,01
4	0,080 ± 0,001	0,19 ± 0,01
5	0,060 ± 0,006	0,15 ± 0,01
6	0,140 ± 0,007	0,33 ± 0,02
MRC IPT 23	0,041 ± 0,001	0,093 ± 0,002

Valor certificado de P no IPT 23A: 0,042 ± 0,002% de P

#### 5. Conclusão

O método analítico apresentado para a determinação de fósforo total utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção molecular foi considerado preciso (RSD ≤ 10%) e exato (recuperação de 98%). O acompanhamento das análises com MRC foi fundamental para avaliar a exatidão deste método. As concentrações de fósforo total nas amostras de minério de ferro variaram de 0,06 a 0,53% de P.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao programa de Capacitação Institucional - PCI/CNPq, pela bolsa concedida, ao meu orientador Dr. Manuel de Castro Carneiro, a Dra. Maria Inês de Couto Monteiro, a Dra. Fernanda Veronesi Marinho Pontes, ao Centro de Tecnologia Minera (CETEM) e a toda equipe da COAM pelo apoio e incentivo durante esses anos.

## 7. Referências Bibliográficas

- BHARGAVA, O.P.; GMITRO, M. Rapid photometric determination of phosphorus in iron ores and related materials as phosphomolybdenum – blue. **Talanta**, v. 31, n. 4, p. 301-303, 1984.
- BOWDEN, M.; SEQUIERA, M.; KROG, J. P.; GRAVESEN, P.; DIAMOND D. Analysis of river water samples utilising a prototype industrial sensing system for phosphorus based on micro-system technology. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, p. 767-771, 2002.
- CHENG, C. Y; MISRA, V.N.; CLOUGH J.; MUN, R. Dephosphorisation of Western Australian iron ore by hydrometallurgical process. **Minerals Engineering**, v. 12, n. 9, p. 1083-92, 1999.
- FRICK, M.A.D. **Caracterização de minério de ferro por visão computacional**. 2008. 64p. Dissertação (Mestrado) – Área de concentração em tecnologia da informação, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul (Brasil).
- GÁLVEZ, N.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Preparation and properties of hematite with structural phosphorus. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p. 375-385, 1999.
- IBRAM, **Informações e análise da economia mineral brasileira**, 6ª edição, Disponível em: <http://www.ibram.org.br/>. Acesso em: 04/03/2013.
- OHLWELLER, O. A. **Química Analítica Quantitativa**, Ed.; Livros Técnicos e Científicos; Rio de Janeiro, 2ª Ed, v. 3, 1976.