

DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE ÁGUA EM MINÉRIOS DE FERRO E DE MANGANÊS¹

Geraldo Magela da Costa²

Kátia Monteiro Novack²

Megg Madonyk Cota Elias³

Camila Cristina Rodrigues Ferreira da Cunha³

Resumo

Os teores de umidade de amostras sintéticas de goethita e de minérios portadores de goethita foram determinados pelo método gravimétrico e por titulação com o reagente de Karl Fischer. A secagem em temperaturas próximas a 100°C aparentemente não removeu toda a água destas amostras, e temperaturas acima de 200°C seriam necessárias para remover completamente a água adsorvida. Os picos múltiplos próximos a 250-300°C observados nas análises termogravimétricas e de calorimetria diferencial exploratória não são devidos à desidroxilação da goethita, mas foram associados à liberação de água adsorvida. A transformação da goethita em hematita é acompanhada da liberação de água adsorvida desde a temperatura ambiente até o início da desidroxilação. A decomposição ocorre em um amplo intervalo de temperatura devido à existência de distribuição de tamanhos de partículas, grupos hidroxila superficiais e formação de uma camada externa de hematita. A determinação de toda a água adsorvida é facilmente realizada adicionando-se a amostra pulverizada ao frasco de reação do titulador Karl Fischer.

Palavras-chave: Umidade; Goethita; Minério de ferro; Minério de manganês; Titulação Karl Fischer.

QUANTIFICATION OF WATER CONTENTS IN IRON AND MANGANESE ORES

Abstract

The moisture contents of several synthetic and natural goethite-bearing samples were determined by the loss-of-mass method and by the Karl-Fischer titration. Drying at about 100°C did not remove all the water from these samples, and temperatures above 200°C would be required to completely remove the adsorbed water. The multiple peaks observed in the TGA and DSC measurements are not due to the dehydroxylation of goethite, but are due to the release of adsorbed water. The decomposition of goethite into hematite occurs with the release of adsorbed water from room temperature up to the onset of the main dehydroxylation peak. The dehydroxylation occurs in a broad range of temperatures due to the existence of a particle-size distribution, surface hydroxyls and formation of a hematite coating. The determination of all adsorbed water is best performed by adding the powdered sample into the Karl-Fischer reaction vessel.

Key words: Moisture; Goethite; Iron ore; Manganese ore; Karl-Fischer titration.

¹ Contribuição técnica ao 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 14º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 1º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 1 a 4 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Professor, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil.

³ Estudante, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O método padrão para a determinação do teor total de ferro no minério está descrito na norma ISO 2597-2:2008, que faz uso de um método titrimétrico com dicromato de potássio como titulante. Antes da análise, o material deve ser seco para remover a umidade e, portanto, o resultado pode ser dado com base na amostra seca. A determinação de umidade em minérios de ferro é regulada pelas normas ISO 2596:2006 e 3087:2011. A umidade higroscópica pode ser determinada gravimetricamente, pelo método Karl Fischer ou por métodos de perda de massa. Em qualquer um deles, a amostra deve ser aquecida a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, por períodos de tempo de até 24 horas a fim de remover a umidade. A possível subestimação da umidade higroscópica, após secagem a 100°C , foi recentemente discutida por Strezov et al.⁽¹⁾

A chamada "água combinada" é definida pela norma ISO 7335:1987 como a quantidade de água que é liberada por aquecimento entre $105 \pm 2^\circ\text{C}$ e $950 \pm 20^\circ\text{C}$. De acordo com esta norma o teor de água é determinado unicamente por uma titulação de Karl Fischer.

Minérios supergênicos, os chamados hidratados podem apresentar quantidades significativas do hidróxido goethita, o que significa um grande teor de "água combinada".^(2,3) Dentre os principais constituintes de minérios de ferro, a goethita é exatamente o mineral que tem a maior área superficial e, assim pode conter a maior quantidade de água adsorvida.⁽⁴⁾ Além disso, a goethita contém grupos hidroxila que são convertidos em água por aquecimento a temperaturas de cerca de 300°C .

As propriedades superficiais dos oxi-hidróxidos de ferro mais comuns estão bem documentadas e um bom resumo pode ser encontrado no trabalho de Cornell e Schwertmann.⁽⁴⁾ Por uma questão de brevidade apenas os aspectos mais relevantes da goethita serão discutidos nesta revisão.

Curvas termogravimétricas (TGA) típicas para uma goethita sintética (GD) e dois minérios contendo 7% (KE01) e 30% (KE07) de goethita são mostradas na Figura 1. Curvas semelhantes foram relatadas por vários autores.⁽⁵⁻⁸⁾ A interpretação destas curvas é, à primeira vista, bastante simples: a perda inicial de massa até 100°C é devida à umidade, ao passo que a maior perda de massa perto de 250°C (GD) e 310°C (KE01 e KE07) é devida à decomposição da goethita. As diferentes temperaturas de decomposição estão relacionadas com a origem das goethitas presentes nessas amostras. Goethita sintética normalmente desidrata em temperaturas mais baixas, em comparação com amostras naturais, principalmente devido aos menores tamanhos de partículas.⁽⁴⁾ A perda estequiométrica de água de acordo com a equação: $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ é 10,13%. A perda de massa observada para uma determinada amostra pode ser utilizada para estimar a quantidade de goethita, se usarmos o valor estequiométrico dado anteriormente. No entanto, vários investigadores apresentaram valores bem acima de 10,13% para a goethita.⁽⁷⁻¹⁰⁾ Teor de hidroxila tão alto quanto 19% foi relatado para duas amostras preparadas a partir da oxidação de Fe^{2+} .^(8,11) Portanto, a possível existência de um excesso de grupos hidroxila pode causar erros graves na quantificação de goethita pelo método de perda de massa.

Outra característica marcante das curvas de TGA das amostras para GD e KE07 (Figura 1) é a contínua perda de massa até a desidroxilação. A amostra sintética mostra um efeito muito mais pronunciado, mas existe uma diferença muito grande nas perdas de massas até 105°C e 200°C para o minério KE07. Por outro lado uma região plana é observada entre 100°C e 200°C para a amostra KE01.

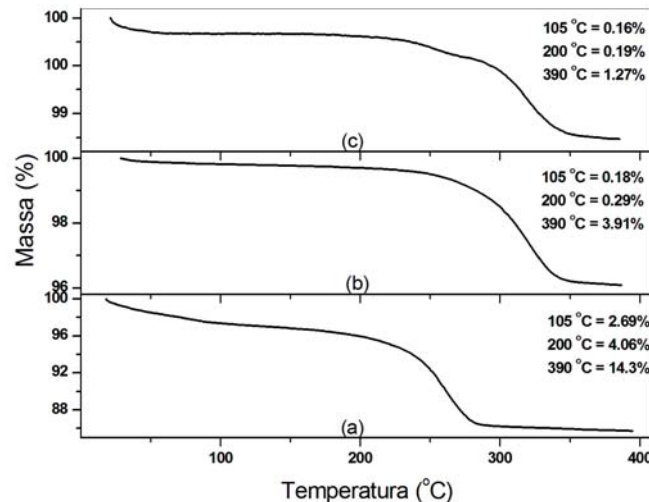


Figura 1. Curvas termogravimétricas da goethita sintética GD (a) e minérios de ferro KE07 (b) e KE01 (c). Perdas de massas em algumas temperaturas selecionadas são dadas dentro de cada gráfico.

Muitos trabalhos na literatura discutem as perdas de massa de goethita em três faixas de temperatura diferentes e uma variedade de termos tem sido usada para definir essas perdas:

- a primeira região até cerca de 150°C é chamada de umidade, umidade higroscópica, água superficial, desidratação superficial, hidroxila não-estequiométrica (excesso de água), água adsorvida superficialmente, água quimiossorvida e água adsorvida;^(1,6,7,9,11-14)
- a segunda região ocorre entre cerca de 200-230°C, dependendo das características da amostra (tamanho de partícula, morfologia, natural ou sintética, etc.), e é denominada como desidratação interna e desidratação/desidroxilação superficial, água não-estequiométrica superficial e interna, grupos hidroxila fracamente ligados, água ligada à superfície e interior, unidades de hidroxila fracamente ligadas, desidratação de água formada por pontes de hidrogênio ou desidroxilação da superfície;^(5,13-16)
- a terceira região compreende a transformação da goethita em hematita, que se completa antes de 400°C. Esta perda de massa tem sido denominada como hidroxila estrutural, desidroxilação interna, desidroxilação intrínseca, desidroxilação, unidades de hidroxila não estequiométrica, água fortemente ligada e grupos OH.^(1,5,9,11,13-16)

Esta variedade de nomes decorre do fato de que a superfície da goethita é altamente reativa, devido à presença de grupos OH terminais.⁽⁴⁾ A existência de moléculas de água adsorvida e de grupos OH tem sido investigada por vários autores, e é consenso o fato de existirem muitas configurações diferentes para a ligação de hidrogênio, sendo as mais importantes aquelas relacionados aos planos $\{1\ 1\ 0\}$.^(13,17,18)

A ligação de hidrogênio pode ocorrer com um dois ou três átomos de oxigênio, resultando em diferentes comprimentos de ligação para as várias configurações. Assim, é razoável esperar que a remoção da água a partir da superfície da goethita seja um processo de várias etapas, cada uma requerendo uma temperatura diferente. Neste sentido, a proposição de Ford e Bertsch⁽⁵⁾ parece ser uma boa abordagem: a remoção de água e desidroxilação de grupos OH superficiais ocorre em temperaturas inferiores à desidroxilação propriamente dita da goethita. Outro aspecto controverso da transformação térmica da goethita em hematita está relacionado ao aparecimento de várias perdas de massa na análise TGA, que são

melhor vistos na curva derivada. A análise térmica diferencial (DTA), e calorimetria exploratória diferencial (DSC) também permitem a visualização dos múltiplos eventos que ocorrem durante a transformação em hematita.

A existência de um pico duplo de desidroxilação da goethita foi investigada por Schwertmann,⁽¹⁹⁾ que propôs a existência de uma goethita intermediária para explicar a existência do pico de temperatura elevada. No entanto, esta proposta não explica a existência de até quatro picos em temperaturas inferiores à desidroxilação principal.

A questão fundamental em termos de determinação de umidade em minérios portadores de goethita é a seguinte: qual é a temperatura máxima que pode ser usada para remover completamente a água do minério? Assim, pretendemos mostrar nesta contribuição os problemas que envolvem a determinação da água e também propor outro método para melhor determinar o conteúdo de água, tanto adsorvida quanto estrutural.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Várias amostras de minérios de ferro e manganês foram utilizadas nas frações inferiores a 0,15 milímetros. Amostras sintéticas de goethita, Al-goethita e de hematita preparadas por uma variedade de métodos também foram utilizadas neste estudo. Todas as amostras foram armazenadas em laboratório, em sacos de plástico ou de vidro, algumas das quais durante muitos anos, sem qualquer precaução em relação à absorção de umidade da atmosfera. Todos os testes foram realizados sem qualquer tratamento térmico prévio das amostras.

O teor de ferro total foi analisado por meio de métodos químicos por via úmida, e elementos menores foram determinados por plasma acoplado indutivamente (ICP) após dissolução das amostras em HCl quente.

Os teores em água foram medidos em um titulador Karl Fischer Metrohm (Titrando 890), utilizando-se uma solução com um título de cerca de 4 mg/mL. Após condicionamento do vaso de reação contendo 25 mL de metanol, cerca de 100-300 mg de cada amostra foi colocada dentro do titulador e os conteúdos de água foram determinados automaticamente pelo software Tiamo. A solução de Karl Fischer (KF) (Hydra-Point, JT Baker) foi periodicamente padronizada com água destilada.

As análises termogravimétricas e térmicas diferencial foram realizadas simultaneamente em um equipamento TA Instruments modelo SDT2960. A temperatura variou entre 25°C a 1000°C, utilizando um fluxo constante de ar sintético (100 ml/min) e uma taxa de aquecimento de 20°C/min. As análises de calorimetria diferencial exploratória foram feitas no equipamento TA Instruments modelo DSC2010 entre 25°C e 600°C, utilizando um fluxo constante de ar sintético (100 ml/min) e uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Massas de cerca de 8 mg foram espalhadas uniformemente em cadinhos de alumina de 90 µL (TGA) e cadinhos de alumínio de 30 µL (DSC) para garantir uma fina camada homogênea.

Os espectros Mössbauer (MS) foram obtidos à temperatura ambiente com um espectrômetro convencional no modo de aceleração constante, 512 canais, e velocidades de -11 a 11 mm/s (incremento de 0,09 mm/s). Os desvios isoméricos são citados em relação ao α -Fe. Os espectros foram ajustados computacionalmente com sextetos e/ou dubletos ou com uma distribuição de campo magnético hiperfino.⁽²⁰⁾

As concentrações de goethita, hematita, martita, specularita e quartzo das amostras naturais foram estimadas por uma combinação dos resultados

experimentais obtidos a partir da análise química, espectroscopia Mössbauer e microscopia de luz refletida.⁽²¹⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Métodos Térmicos

As curvas de TGA/DSC para duas goethitas sintéticas (GE e GU0) e para dois minérios de ferro (KE02 e NO5) são mostrados na Figura 2. As curvas de DTA e DTG não são mostradas por motivos de clareza. Os parâmetros relevantes obtidos a partir destas medições são apresentados na Tabela 1. Algumas propriedades da amostra GE foram previamente descritas por da Costa e de Jesus Filho.⁽²²⁾ O tamanho médio de partícula da GE é de 20 nm, e as partículas possuem uma forma tabular. Amostra GU0 foi preparada por um método de precipitação homogênea usando uréia (resultados não publicados). O tamanho médio das partículas em forma de agulhas é de 10 nm. A amostra KE01 contém 68,0% de ferro e cerca de 64% de especularita, 28% de martita, 8% de goethita e 1% de magnetita.⁽²³⁾ A amostra KE02 é semelhante à KE01, mas contém 32% de especularita e 54% de martita. A amostra NO5 contém cerca de 70% em massa de goethita. A temperatura de desidroxilação da amostra GU0 é muito inferior à temperatura das outras três goethitas, embora o seu tamanho de partícula não seja tão diferente da GE. Imagens de TEM revelaram que a amostra GU0 é na verdade composta por agregados de partículas muito pequenas, de cerca de 3 nm de largura. Este pequeno tamanho certamente explica a menor temperatura de decomposição. As amostras naturais têm tamanhos de partículas maiores que requerem uma temperatura superior para a desidroxilação.

Tabela 1. Parâmetros derivados das medidas de TGA/DSC. As perdas de massas 1 e 2 (%) se referem às perdas entre 20°C e 100°C, e entre 100°C and 400°C, respectivamente. T_{DSC} é a temperatura do pico principal do DSC

Amostra	Perda de massa 1	Perda de massa 2	T _{DSC} (°C)
GE	2.35	11.2	311
GU0	6.20	11.0	260
KE01	0.17	1.10	340
KE02	0.28	1.72	334
NO5	0.30	7.09	329

A curva de DSC para a amostra GE mostra claramente pelo menos três ombros antes do pico principal de desidroxilação centrado a 311°C. Estes ombros são menos visíveis em outras amostras, mas eles existem em várias delas. Para investigar se as perdas que ocorrem em baixas temperaturas estão relacionadas à liberação de água ou à decomposição da goethita, interromperam-se as medidas de DSC nas seguintes temperaturas:

- GE: 240, 260, 290 e 330°C;
- KE01 e KE02: 270 e 340°C;
- NO5: 250°C.

Estas temperaturas são indicadas por setas na Figura 2 para algumas amostras. O forno do DSC foi aberto imediatamente após a interrupção do experimento e o cadinho foi retirado e resfriado naturalmente fora do forno.

As perdas de massa relativas à decomposição da goethita podem ser usadas para se estimar o teor desta mineral nas amostras de minérios de ferro. Considerando o valor teórico de 10,13% para a decomposição da goethita, calcula-se facilmente que as amostras KE01, KE02 e NO5 contêm 11%, 17% e 70% de goethita, respectivamente.

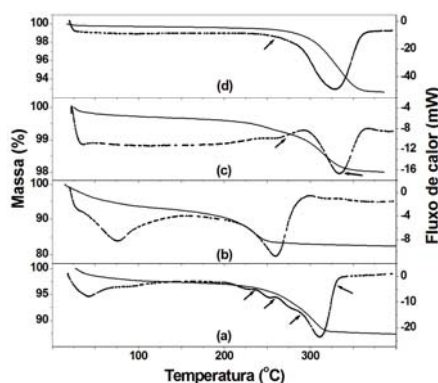


Figura 2. Curvas de TGA (linhas sólidas) e de DSC (linhas pontilhadas) das goethitas sintéticas GE (a) e GU0 (b) e de minérios de ferro KE02 (c) e NO5 (d).

As curvas de TGA para os minérios de manganês são muito mais complexas do que aquelas dos minérios de ferro. A amostra BA contém cerca de 45% de Mn (criptomelana: $K(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}$ e todorokita $(Na, Ca, K)_2(Mn^{4+}, Mn^{3+})_6O_{12} \cdot 3H_2O$), e 11% em massa de ferro (hematita e goethita). A amostra BBURU13 contém 43% de Mn (criptomelana) e 12% de Fe (hematita e goethita). A existência de outros minerais de manganês não pode ser excluída porque a identificação das fases de manganês por difração de raios X não é trivial.⁽²⁴⁾ As curvas TGA (Figura 3) de ambas as amostras mostram uma perda quase contínua da massa a partir da temperatura ambiente até 600°C, o que torna impossível discernir qualquer perda individual, incluindo a que se originou a partir de água adsorvida. Usando 100°C como limite para a liberação de umidade, encontramos um teor de 0,94% em massa para a amostra BA e 0,53% para BBURU13.

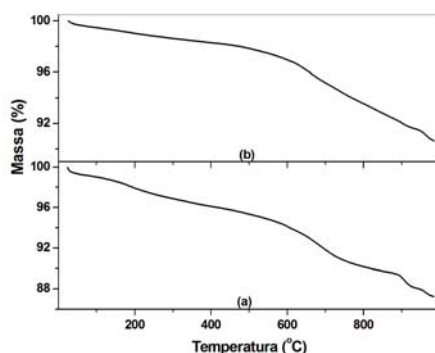


Figura 3. Curvas de TGA dos minérios de manganês BA (a) e BBURU13 (b).

3.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente foram obtidos com os pós obtidos da interrupção dos experimentos de DSC mencionados anteriormente, e os espectros são apresentados na Figura 4 (amostras GE), Figura 5 (amostras KE01 e KE02) e Figura 6 (amostra NO5). Os parâmetros hiperfinos derivados dos ajustes

estão listados na Tabela 2. O sexteto largo e assimétrico da amostra GE é típico de goethita, e os parâmetros hiperfinos obtidos estão em conformidade com a literatura.^(25,26) O duplete central é devido à existência de goethita superparamagnética, e é causado por partículas menores do que 15 nm.⁽²⁶⁾ O espectro da amostra GE após aquecimento a 240°C é idêntico ao da amostra original, e nenhuma evidência para a presença de hematita pode ser encontrada nesta amostra. O aparecimento de um sexteto com área relativa de cerca de 5% e com parâmetros hiperfinos típicos de hematita pode ser claramente visto na amostra aquecida a 260°C e na amostra aquecida a 290°C metade da goethita foi transformada em hematita. O aquecimento a 330 °C provocou a transformação total da goethita em hematita.

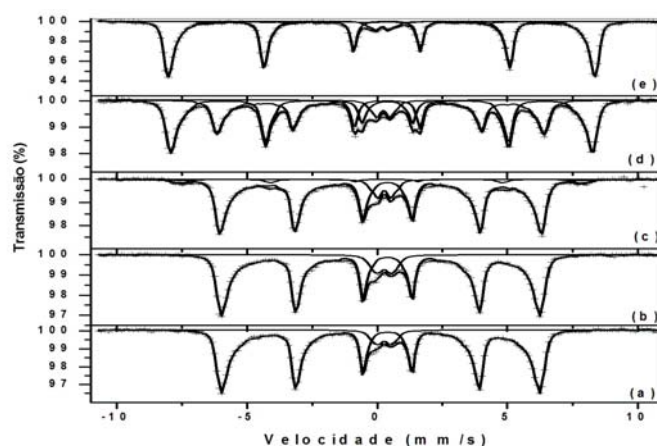


Figura 4. Espectros Mössbauer à temperatura ambiente da goethita sintética GE (a) dos produtos da decomposição no forno do DSC até 240°C (b); 260°C (c); 290°C (d); 330°C (e).

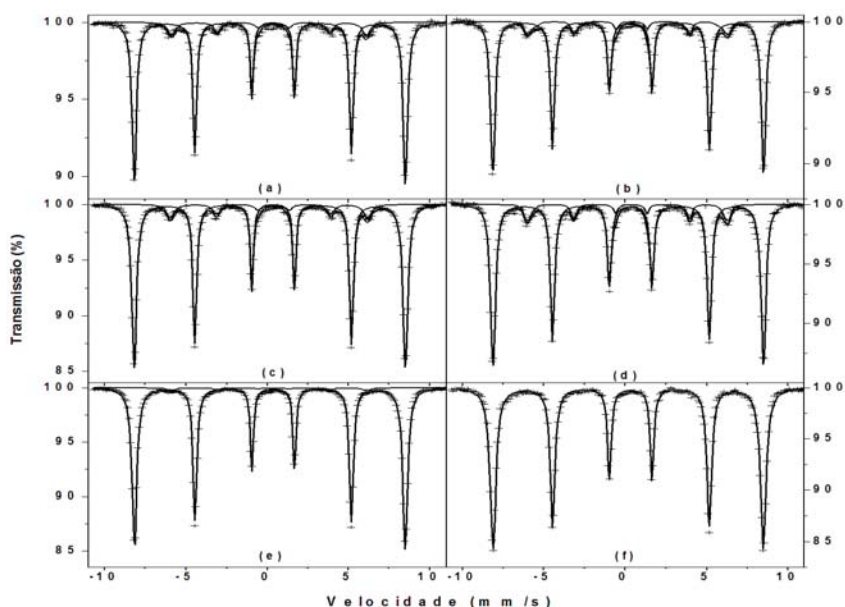


Figura 5. Espectros Mössbauer à temperatura ambiente das amostras KE01 (a) e KE02 (b) e dos produtos da decomposição após aquecimento no forno do DSC até 270°C [KE01 (c), KE02 (d)] e 340°C [KE01 (e), KE02 (f)].

Tabela 2. Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente. H_{hf} é o campo magnético de máxima probabilidade (kOe), $2\varepsilon_Q$ é o deslocamento quadrupolar (mm/s), δ é o desvio isomérico relativo ao α -Fe (mm/s), ΔE_Q é o desdobramento quadrupolar (mm/s), e S é a área relativa (%)

Amostra	Hematita				Goethita				Dubleto		
	H_{hf}	δ	$2\varepsilon_Q$	S	H_{hf}	δ	$2\varepsilon_Q$	S	ΔE_Q	δ	S
GE	-	-	-	-	381	0.37	-0.27	92	0.30	0.37	8
GE-240	-	-	-	-	381	0.37	-0.27	90	0.30	0.37	10
GE-260	476	0.36	-0.22	5	385	0.37	-0.27	86	0.40	0.37	9
GE-290	503	0.38	-0.22	51	391	0.37	-0.26	42	0.40	0.37	7
GE-330	509	0.38	-0.21	87	418	0.36	-0.26	6	0.40	0.36	7
KE01	517	0.37	-0.19	88	371	0.36	-0.26	12	-	-	-
KE01-270	517	0.37	-0.19	89	376	0.36	-0.26	11	-	-	-
KE01-340	516	0.38	-0.19	98	372	0.36	-0.26	2	-	-	-
KE02	517	0.37	-0.18	89	383	0.39	-0.26	11	-	-	-
KE02-270	516	0.38	-0.17	90	382	0.38	-0.26	10	-	-	-
KE02-340	515	0.37	-0.18	100	-	-	-	-	-	-	-
NO5	517	0.38	-0.17	29	379	0.37	-0.26	71	-	-	-
NO5-250	517	0.37	-0.17	29	380	0.37	-0.26	71	-	-	-

As perdas de massas via TGA entre 100 e 240°C e 260°C são 1,55 e 2,56%, respectivamente. Se assumirmos que estas perdas são devidas à conversão de goethita em hematita, e utilizando novamente o valor teórico de 10,13% em massa, pode-se calcular que cerca de 14% e 23% de hematita teria sido formado a 240°C e 260°C, respectivamente. Os resultados Mössbauer (Figura 4 e Tabela 2) provaram que estas quantidades de hematita não foram formadas e, conseqüentemente, a conclusão é que a maior parte da perda de massa, se não toda, que ocorre antes do pico principal de desidroxilação é devido à desidratação, ou seja, à liberação de água adsorvida.

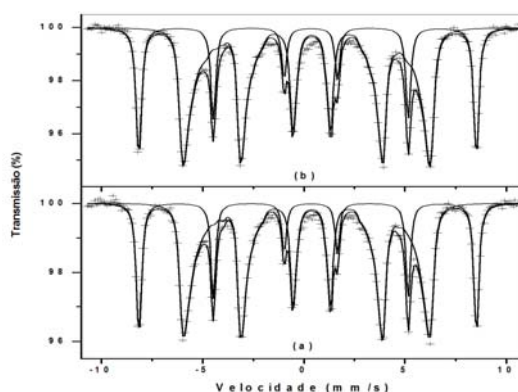


Figura 6. Espectros Mössbauer à temperatura ambiente da amostra NO5 (a) e do produto da decomposição após aquecimento a 250°C (b).

De acordo com os dados da Tabela 2, a quantidade de goethita na amostra KE02 é de 11%, mas os resultados de TGA fornecem 17%. As amostras KE01 e NO5 apresentaram o mesmo conteúdo de goethita por Mössbauer e TGA, mas isso geralmente não é a regra, mas sim uma exceção. A principal razão para este tipo de discrepância é a dificuldade em determinar a quantidade de água que é liberada pela transformação da goethita em hematita.

É interessante notar que os campos magnéticos das hematitas formadas por aquecimento são inferiores ao valor de saturação de 517 kOe observado para a hematita.⁽²⁵⁾ Os dados da Tabela 2 mostram que o valor deste campo aumenta à medida que a temperatura de aquecimento aumenta. Este aumento não pode ser atribuído ao crescimento das partículas, devido à baixa temperatura empregada.^(27,28) A interpretação é a seguinte: a 260°C uma fina camada de hematita é formada na superfície das partículas de goethita devido à desidroxilação. As interações magnéticas são, portanto, apenas o resultado de interações interfaciais, e um valor mais baixo para o campo magnético é observado. À medida que a temperatura de transformação é aumentada, a reação processa-se em direção à parte interior das partículas e, portanto, aumentam as interações magnéticas. A hematita resultante após a transformação total ainda apresenta um valor mais baixo para o campo magnético, devido ao pequeno tamanho de partículas.⁽²⁵⁾ O campo magnético da goethita que não reagiu também aumenta com a temperatura de decomposição, e a explicação é que as interações superficiais diminuem o campo magnético médio.

A formação desta camada de hematita foi sugerida como a razão para o aparecimento dos múltiplos picos de desidroxilação da goethita.^(6,28,29) No entanto, Schwertmann⁽¹⁹⁾ não concordou com esta interpretação e propôs a existência de dois diferentes tipos de goethita para explicar o pico duplo. Consideramos que a formação de uma camada superficial de hematita de fato irá requerer uma temperatura superior para completar a reação. No entanto, não concordamos que o duplo pico de desidroxilação seja devido a este revestimento porque a curva DSC da amostra GE mostra a existência de múltiplos picos. Assim, a decomposição de goethita em hematita parece ser um processo em duas etapas:

- Água adsorvida é liberada a partir da temperatura ambiente até ao aparecimento do pico principal de desidroxilação;
- A desidroxilação ocorre numa ampla gama de temperaturas, devido à existência de uma distribuição de tamanho de partículas, grupos hidroxila superficiais e formação de um revestimento de hematita.

3.3 Titulação Karl Fischer

Uma curva de titulação típica é mostrada na Figura 7 para a amostra GE. No final da titulação, os volumes foram convertidos em percentagem utilizando o título da solução e massa da amostra. Cerca de 90% da água é titulada até 100 segundos e a quantidade total de água (3,09% em massa) foi consumida após 300 segundos. De acordo com os dados de TGA (Tabela 1 e Figura 2) a perda de massa até 100°C é de apenas 2,35%. Assim, para atingir a perda de 3,09% observada pelo método de Karl Fischer, uma temperatura de cerca de 205°C seria necessária no experimento TGA. A titulação de nove goethitas e Al-goethitas sintéticas, e doze amostras de minérios de ferro e de manganês mostraram que os teores de água determinados pelo método de Karl Fischer foram sistematicamente superiores aos obtidos com a perda de massa até 100°C observada no TGA (Figura 8). Um ajuste linear aos dados resultou na equação: $TGA (\%) = -0.327 + 0.847KF$ ($n = 22$, $r = 0,995$), o que mostra claramente que as perdas de massa no TGA até 100°C subestimam os teores de água. Para as dez amostras de minérios de ferro, o teor médio de água determinado pelo método de TGA foi de $0,18 \pm 0,05\%$, enquanto que segundo o método de Karl Fischer o teor foi $0.50 \pm 0,14\%$. Esta grande diferença no conteúdo de água determinado por estes dois métodos é real e a sua origem está

simplesmente no fato de que a secagem a temperaturas próximas a 100°C não elimina toda a água adsorvida nestas amostras.

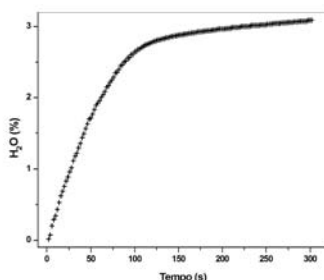


Figura 7. Curva de titulação Karl-Fischer da amostra GE.

A solução titulante Hydra-Point é uma mistura de iodo, dióxido de enxofre, imidazol, etanolamina e éter monoetílico de dietilenoglicol. A reação de KF em meio metanólico pode ser escrita como:⁽³⁰⁾



O recipiente de reação contém, no procedimento empregado neste trabalho, cerca de 25 ml de metanol e a amostra em pó. É razoável supor que toda a água adsorvida no sólido é transferida rapidamente para o metanol, sendo depois consumida pela titulação de Karl Fischer. A formação de ligações de hidrogênio no sistema de metanol-água é certamente muito mais favorável do que no sistema goethita-água. De acordo com Fileti et al.⁽³¹⁾ a distância de ligação de hidrogênio O-H no sistema metanol-água é 1,942 Å, enquanto que na goethita a distância é 2,76 Å.⁽⁴⁾ Além disso, a adição da solução de Karl Fischer adiciona três outras substâncias capazes de formarem ligações de hidrogênio com a água. Efeitos estéricos certamente também desempenham um papel importante na formação de ligações de hidrogênio entre as fases líquidas. Como resultado, toda a água adsorvida existente no sólido é facilmente determinada pela titulação de Karl Fischer.

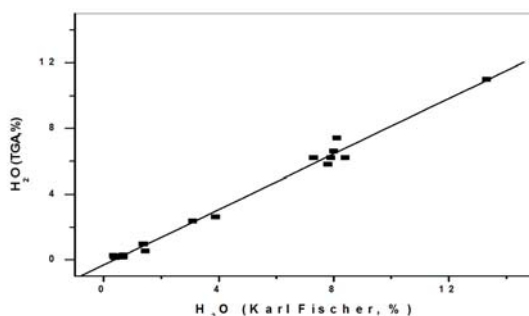


Figura 8. Teores de água (%) determinados por TGA e titulação Karl Fischer.

4 APLICAÇÕES PRÁTICAS

Os minérios de ferro geralmente contêm pequenas quantidades de outros minerais hidroxilados, principalmente gibbsita e caolinita. A desidroxilação da gibbsita ocorre entre 200-330°C, o que significa que a formação de alumina ocorre simultaneamente com a desidroxilação de goethita.^(32,33) A decomposição de caolinita ocorre entre 450°C e 700°C. Minérios de manganês podem conter uma variedade de minerais hidratados, tais como manganita, nsutita, todorokita, lithiophorita, entre outros.⁽³⁴⁾ A

grande maioria desses minerais não contém água na sua fórmula química, mas em vez disso, eles produzem água mediante aquecimento devido à desidroxilação. Como mencionado anteriormente, as normas ISO 2596 e 3087 regulam a determinação de umidade em minérios de ferro, que é feita por aquecimento, a 105°C. Os resultados do presente estudo demonstraram que esta temperatura não é suficientemente elevada para remover completamente a água adsorvida nas amostras estudadas. Por outro lado, não é possível estabelecer uma temperatura única que seja capaz de secar todo tipo de amostra, porque esta temperatura varia de amostra para amostra. Assim, o procedimento utilizado neste trabalho, isto é, a adição da amostra em pó no recipiente da reação de Karl Fischer, parece ser um método mais adequado para se determinar o teor de umidade em minérios de ferro e manganês. A norma ISO 7335 define "água combinada", como a parte da água que é liberada por aquecimento entre $105 \pm 2^\circ\text{C}$ e $950 \pm 20^\circ\text{C}$. Como mencionado acima, a maioria dos minerais presentes nos minérios não contém água, mas sim grupos hidroxilas que são convertidos em água por aquecimento. Talvez uma melhor abordagem seja a determinação do teor total de água adsorvida, água de cristalização e grupos hidroxila que são convertidos em água por aquecimento da amostra desde a temperatura ambiente até 950°C e utilizando o método de KF como indicado na norma ISO acima mencionado. A diferença entre este valor e o valor de umidade determinado como sugerido neste trabalho, dará a verdadeira quantidade de água de cristalização e grupos hidroxilas estruturais. Um nome mais coerente para essa determinação pode ser "água não higroscópica".

5 CONCLUSÃO

Os teores de umidade de várias amostras de goethita sintética e minérios foram determinados pelo método de perda de massa e pela titulação Karl-Fischer. A secagem em temperaturas próximas a 100°C aparentemente não removeu toda a água destas amostras, e temperaturas acima de 200°C seriam necessárias para remover completamente a água adsorvida. Os múltiplos picos observados nas medidas de TGA e DSC não são devidos à desidroxilação da goethita, mas devem-se à liberação de água adsorvida. A decomposição da goethita em hematita ocorre com a liberação de água adsorvida a partir da temperatura ambiente até o início do pico principal de desidroxilação. Esta desidroxilação ocorre numa ampla faixa de temperaturas devido à existência de uma distribuição de tamanho de partículas, grupos hidroxila superficiais e formação de uma camada de hematita. A determinação de toda a água adsorvida é melhor realizada por adição da amostra em pó no recipiente da reação de Karl-Fischer, mas o efeito da mineralogia, tamanho de partículas, área superficial, porosidade, etc. não foi investigado neste trabalho, de modo que nenhuma generalização a respeito deste método pode ser feita neste momento.

Agradecimentos

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo CNPq, Fapemig e Vale.

REFERÊNCIAS

- 1 STREZOV, V.; ZIOLKOWSKI A.; EVANS, T. J.; NELSON, P. F. J. Therm. Anal. Calorim., v. 100, p. 901, 2010.

- 2 WEISSENBORN, P.K.; DUNN, J.G.; WARREN L.: *J. Thermochim. Acta*, v. 239, p. 147, 1994.
- 3 OKAZAKI, J.; HIGUCHI K.: *ISIJ Int.*, v. 45, p. 427, 2005.
- 4 CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U.: *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim, 1996.
- 5 FORD, R. G.; BERTSCH, P. M.: *Clays Clay Miner.*, v. 47, p. 329, 1999.
- 6 WALTER, D.; BUXBAUM, G.; LAQUA, W.: *J. Therm. Anal. Calorim.*, v.63, p.733,2001.
- 7 FROST, R. L.; DING, Z.; RUAN, H.D.: *J. Therm. Anal. Calorim.*, v.71, p.783, 2003.
- 8 BETANCUR, J. D.; BARRERO, C. A.; GRENECHE, J. M.; GOYA, G. F.: *J Alloys and Compounds*, v. 369, p. 247, 2004.
- 9 SCHWERTMANN, U.; CAMBIER, P.; MURAD, E.: *Clays Clay Miner.*, v. 33, p. 369 1985.
- 10 RUAN, H.D.; FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T.: *Spectrochim. Acta Part A*, v. 57, p. 2575, 2001.
- 11 BARRERO, C. A.; BETANCUR, J. D.; GRENECHE, J. M.; GOYA, G. F.; BERQUÓ, T. S.: *Geophys. J. Int.*, v. 164, p. 331, 2006.
- 12 MATSUMURA, T.; MAKI, T.; AMANO, S.; SAKAMOTO, M.; IWASAKI, N.: *ISIJ Int.*, v. 49, p. 616, 2009.
- 13 BOILY, JEAN-FRANÇOIS; FELMY, A.R.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 72, p. 3338, 2008.
- 14 RUAN, H.D.; FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T.; DUONG, L.: *Spectrochim. Acta Part A*, v. 58, p. 967, 2002.
- 15 BOILY, JEAN-FRANÇOIS; SZANYI, J.; FELM Y, A.R.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 70, p. 3613, 2006.
- 16 RUAN, H. D.; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; DUONG, L.: *Spectrochim. Acta Part A*, v. 58, p. 479, 2002.
- 17 AQUINO, A. J. A.; TUNEGA, D.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M. H.; LISCHKA, H.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 72, p. 3587, 2008.
- 18 GHOSE, S. K.; WAYCHUMAS, G. A.; TRAINOR, T. P.; ENG, P. J.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 74, p. 1953, 2010.
- 19 SCHWERTMANN, U.: *Thermochim. Acta*, v. 78, p. 39, 1984.
- 20 VANDENBERGHE, R.E.; DE GRAVE, E.; DE BAKKER, P. M. A.: *Hyperfine Interact.*, v. 83, p. 29, 1994.
- 21 DA COSTA, G. M.; BARRON, V.; FERREIRA, C. M.; TORRENT, J.: *Miner. Eng.*, v. 22, p. 1245, 2009.
- 22 DA COSTA, G. M.; DE JESUS FILHO, M. F.: *J. Mater. Sci.*, v. 27, p. 6116, 1992.
- 23 DE SÁ, K. G.; DA COSTA, G. M.; VIEIRA, C. B.: *Tecnol. Metal. Mater.*, v. 1, p. 18, 2004.
- 24 DA COSTA, G. M.; HERZOG, L. R.: *Am. Miner.*, v. 96, p. 68, 2011.
- 25 MURAD, E.: *Iron in Soils and Clay Minerals*, eds. J. W. Stucki, B. A. Goodman and U. Schwertmann, D. Reidel Publishing Co, Dordrecht, 1988, 309.
- 26 BARRERO, C. A.; VANDENBERGUE, R. E.; DE GRAVE, E.: *Hyperfine Interact.*, v. 122, p. 39, 1999.
- 27 FRANCOMBE, M. H.; ROOKSBY, H. P.: *Clays Miner. Bull.*, v. 4, p. 1, 1959.
- 28 GOSS, C. J.: *Miner. Mag.*, v. 51, p. 437, 1987.
- 29 DERIE, R.; GHODSI, M.; CALVO-ROCHE, C.: *J. Therm. Anal.*, v.9, p. 435, 1976.
- 30 BRUTTEL, P.; SCHLINK, R.: *Metrohm Monograph*, 8.026.5003, 2003.
- 31 FILETI, E. E.; CHAUDHURIAND, P.; CANUTO, S.: *Chem. Phys. Lett.*, v. 400, p. 494, 2004.
- 32 KLOPROGGE, J. T.; RUAN, H. D.; FROST, R. L.: *J. Mater. Sci.*,v. 37, p.1121, 2002.
- 33 HEIDE, K.; FÖLDVARI, M.: *Thermochim. Acta*, v. 446, p. 106, 2006.
- 34 SORENSEN, B.; GAAL, S.; RINGDALEN E.; TANGSTAD, M.; KONONOV, R.; OSTROVSKI O.: *Int. J. Miner. Process.*, v. 94, p. 101, 2010.