



Avaliação da rota de redução do teor do elemento fósforo contido no minério de ferro através da técnica de aquecimento por energia de micro-ondas seguida de lixiviação ácida

Evaluation of route of reduction of phosphorus element contained in the iron ore through of heating technique by microwave energy followed by acid leaching

L. Martins da Siva ^{a,*}, M. Nascimento^b, A. Gutiérrez Merma^c, M. Leonardo Torem^c, J. Adilson de Castro^a

^aUniversidade Federal Fluminense, Av. dos Trabalhadores 420 - Vila Sta. Cecília, CEP 27255-125, Volta Redonda, RJ, Brazil

^bCentro de Tecnologia Mineral, Avenida Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária CEP 21941-908, Rio de Janeiro, Brazil

^cPontifícia Universidade Católica, Rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea CEP 22451-900, Rio de Janeiro, Brazil

Resumo

O minério de ferro quando encontrado contendo teores elevados do elemento fósforo torna-se prejudicial à fabricação do aço. Todavia, dependendo da forma como o elemento fósforo se apresenta na estrutura do minério torna-se necessária a aplicação de energia para sua liberação. Sendo assim nesse trabalho foi avaliado o processo de aquecimento das partículas de minério de ferro através da aplicação da energia de micro-ondas seguidas da técnica de lixiviação ácida como rota viável de redução do teor de fósforo nas partículas de minério de ferro. Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar a estrutura das partículas de minério de ferro após seu tratamento com energia de micro-ondas. Através da utilização do planejamento estatístico fatorial com pontos centrais e axiais foi possível determinar as condições ótimas utilizadas no processo de lixiviação ácida, sendo encontrados os seguintes valores: massa de minério 19,25g, tempo de lixiviação 20 min, temperatura de lixiviação 65 °C, velocidade de agitação 620rpm, tamanho granulométrico médio de 595 microns, tendo um tempo de contato de 3 minutos com a energia de micro-ondas. Nessas condições a redução do teor de fósforo na amostra de minério de ferro alcançou o valor de 52,47% sendo possível demonstrar a influência positiva do processo de aquecimento da amostra de minério de ferro.

© 2015 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Publicado por Elsevier España, S.L.U. Todos os direitos reservados.

Palavras chave: micro-ondas; lixiviação; redução de fósforo; minério de ferro.

Abstract

Iron ore when found containing high levels of phosphorus element becomes detrimental to the manufacture of steel due to the increase of its hardness making it brittle and fractures. In this sense the process of acid leaching of iron ore is seen in the literature as favorable, providing its desfosforização. However, depending on the way the element phosphorus is present in the iron ore application structure becomes additional power required for its release. Thus this work, the acid leaching process with the aim of reducing the phosphorus content in iron ore as well as the application of heating the particles of iron ore by using microwave energy. By using Termocalc® software to parse the different structures formed having different levels of phosphorus element. By scanning electron microscopy technique (SEM) was possible to observe the structure of the iron ore particles after treatment with microwave energy. Through the use of statistical design factor with central and axial points was possible to determine the optimal conditions used in the acid leaching process, the following values are found: 19.25g mass ore, leaching time 20 min, leaching temperature of 65 °C, agitation speed of 620rpm, average grain size of 28 mm size, having a 3-minute contact time with the microwave energy. Under these conditions the reduction of phosphorus content in iron ore sample reached a value of 52.47% was possible to demonstrate the positive effect of the sample heating process of iron ore and may therefore be regarded as increasing the acid leaching technique to reduction of the phosphorus content.

© 2015 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Published by Elsevier España, S.L.U. All rights reserved.

Keywords: microwave; leaching; reduction of phosphorus; iron ore.

* Autor correspondente.

E-mail: leonardouffsilva@gmail.com (L. Martins da Silva)

1. Introdução

O minério de ferro é o recurso mineral metálico extraído em maior volume da crosta da Terra sendo a principal matéria-prima utilizada na indústria siderúrgica. Segundo o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, [1] existe a expectativa de que os minérios lavrados terão teores mais elevados de fósforo e alumina. Estes minérios quando utilizados como matéria-prima na indústria siderúrgica causam sérios danos devido à mineralogia e formação de compostos complexados com o fósforo causando impactos significativos nos custos e resíduos gerados, justificando assim uma busca constante por rotas alternativas para a remoção do elemento fósforo nos minérios. Um aspecto relevante e estudado recentemente é a possibilidade de minimização dos estêreos na mineração atual. No Brasil e em vários locais do mundo são encontradas grandes quantidades de jazidas com teores acima de 0,1% ocorrendo assim sua desvalorização. Tal desvalorização leva ao acúmulo de minério de ferro considerado não comercializável e classificado como rejeito.

Existem no mercado diversas técnicas de remoção do elemento fósforo em minérios de ferro. Segundo o trabalho de Yong-shi et al. [2] intitulado “Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching”, foi observado que o processo de fundição obteve grande eficácia para a desfosforização do minério de ferro, todavia possui desvantagens como custo muito elevado e alto consumo energético (combustível fóssil). No processo de separação física, os minérios cominuídos devem possuir granulometrias muito finas com o objetivo da liberação do mineral fósforo localizado na assembleia mineralógica onde em seguida podem ser desfosforizados através dos processos de flotação ou separação magnética [3]. Entretanto, tal técnica não se aplica à maioria dos minérios devido à complexidade da localização dos átomos de fósforo na estrutura mineral [4]. Em alguns casos, o elemento fósforo pode ser encontrado nas partículas de minério complexado com as moléculas de goetita, $\text{FeO}(\text{OH})$, na forma de solução sólida [5].

Um mecanismo mais plausível foi proposto por Morris et al. [6] e Barbour, et al. [7] e apoiado por Dukino, [8] envolvendo superfície de adsorção. Foi sugerido que antes da desidratação do ferro hidratado na goethita, um grupo hidroxila da superfície é substituído por um ligante de fosfato, como demonstrado no modelo apresentado na Figura 1:

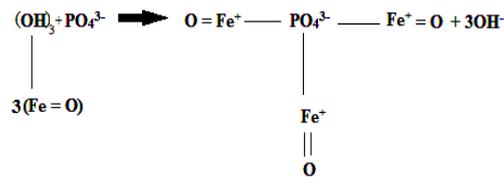


Fig. 1. Mecanismo de ocorrência de fósforo na goetita.

Na Figura 1 é apresentado o mecanismo aceito para a formação do complexo goetita – fósforo onde o qual indica o incremento de energia para a remoção do elemento fósforo. Neste sentido Gooden et al. [9] relata que a distribuição de fósforo ao longo dos cristais da goetita impede o uso eficaz das técnicas de separação física, e requer o uso de técnicas de separação química, porém o processo de lixiviação química utilizando soluções alcalinas não é eficaz na desfosforização. Tal fato ocorre devido à reprecipitação do fósforo com outros íons metálicos liberados durante o processo. Segundo Peixoto, [10] quando no minério de ferro o elemento fósforo encontra-se em solução sólida, na fase de goetita, pode-se utilizar o processo de tratamento térmico das partículas de minério de ferro. Tal tratamento possibilita o rearranjo estrutural da fase da goetita, que convertido em hematita facilita a liberação do elemento fósforo para o processo de lixiviação em meio ácido. Todavia a forma de aquecimento deve ser estudada. Segundo Haque, [11] foram observadas tensões térmicas e fraturas em amostras de minério de ferro submetidas à diferentes taxas de aquecimento por emissão da energia de micro-ondas.

Sendo assim neste trabalho, é avaliada a rota de redução do teor de fósforo através do aquecimento das partículas de minério de ferro por energia de micro-ondas seguidas da técnica de lixiviação ácida. A rota proposta possui um diferencial onde inicialmente utiliza-se em um processo contínuo por energia de micro-ondas nas partículas de minério de ferro promovendo seu aquecimento rápido e em seguida o mesmo será adicionada ao volume de água na temperatura ambiente onde ocorrerão fraturas intergranulares nas partículas de minério de ferro. Em seguida as partículas de minério sofrerão o processo de lixiviação em tanques com agitação controlada.

A característica fundamental desta rota está na integração de uma sequência de beneficiamento com aquecimento das partículas de minério de ferro da ordem de 100 °C por minuto até aproximadamente 400 °C onde será possível a liberação do fósforo. Em

seguida as partículas de minério de ferro são adicionadas em um volume de água na temperatura ambiente ocorrendo assim à queda de temperatura das mesmas na taxa de 100 °C por segundo gerando assim fraturas ao longo das partículas de minério de ferro. Tais fraturas são consideradas extremamente benéficas para a fase seguinte onde às partículas fraturadas seguirão para o processo de lixiviação utilizando ácido sulfúrico na concentração de 0,2 molar como agente lixiviante.

2. Trabalho Experimental

2.1 Caracterizações do Minério de Ferro

Difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP – OES) foram realizados para a caracterização das amostras tratadas e não tratadas com a energia de micro-ondas.

As amostras de minério de ferro são originárias da região do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, Brasil. Todas as amostras foram cominuídas em moinho de barras nas instalações do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM gerando frações granulométricas de 75, 595, 500, 297 e 2380 microns. As frações obtidas foram submetidas na forma de pó a análises de difração de raios-X utilizando o método de Ritveld e microscopia eletrônica de varredura. A técnica de difração de raios-X através do método de Ritveld tem por base a simulação de todo um perfil difratométrico partindo de parâmetros estruturais das fases componentes permitindo que maiores informações possam ser extraídas dos difratogramas. O método de Rietveld leva em consideração a sobreposição dos picos de todas as fases presentes e as contribuições do ruído de fundo (background).

Na Figura 2 é apresentado o espectro de difração de raios-X do minério de ferro utilizado nesta investigação e na Tabela 1 é demonstrada a composição mineralógica da amostra de minério de ferro.

Hematita, Quartzo e Goethita foram as principais fases identificadas através do método de difração de raio-x onde devido a ausência de compostos apatíticos e aluminosilicados.

A análise química foi realizada utilizando o método de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado realizado no CETEM. O teor de fósforo na amostra de minério foi de 346mg/kg o que corresponde a 0,0346%. As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na Universidade Federal Fluminense - UFF.

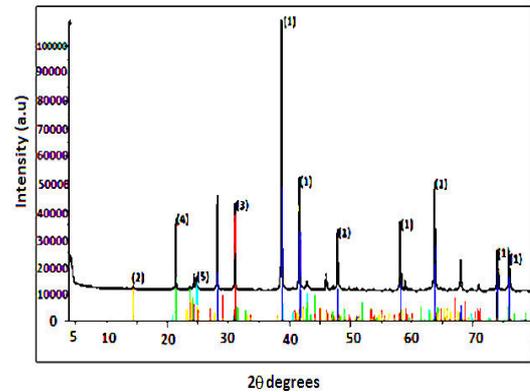


Fig. 2. Espectro de difração de Raio – X da amostra de minério de ferro.

Tabela 1. Composição mineralógica da amostra de minério de ferro (% por fração mássica).

Mineral	Fração Mássica, %
Hematita (Fe ₂ O ₃) (1)	72,89
Caolinita [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄](2)	4,64
Quartzo (SiO ₂) (3)	12,05
Gibbsita[Al(OH) ₃] (4)	3,18
Goethita [FeO(OH)] (5)	7,25

2.2 Pré-Tratamento do Minério de Ferro Utilizando Energia de Micro-ondas

Um reator de micro-ondas convencional (Modelo: PMS - 24) com potência de 1200W emitindo radiação de micro-ondas com frequência de 2450MHz foi utilizado para tratar os finos de minério. No reator de micro-ondas convencional as micro-ondas são geradas através do equipamento denominado magnétron onde encontra-se localizado na parte superior à direita do equipamento. Sendo assim foi posicionada a amostra de minério de ferro na parte inferior à esquerda do equipamento onde foi observado como sendo o local onde há mais incidência de radiação de micro-ondas. O interior do reator tem dimensões de 260mm (altura), 460mm (largura) e 320,3mm (comprimento). A saída do emissor de micro-ondas encontra-se localizado no canto superior direito. O diagrama esquemático do reator é apresentado na Figura 3.

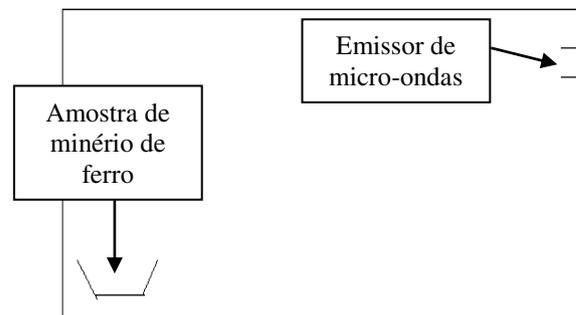


Fig. 3. Diagrama esquemático do reator de micro-ondas.

Foram utilizados diferentes valores de massas de minério de ferro apresentados na tabela 2. As amostras foram tratadas com o nível máximo de potência apresentada pelo forno de micro-ondas e sob atmosfera de ar. Quando se atingia o tempo de permanência da amostra no reator ocorreu a interrupção do tratamento e a amostra em seguida era adicionada em um reator contendo 500 mL de água na temperatura ambiente onde após sua inserção ocorreu a formação de fraturas nas partículas de minério de ferro onde pode ser observado nas Figuras 6 e 7.

2.3 Processos de lixiviação

O efeito da técnica de lixiviação ácida em tanque com agitação controlada foi avaliado utilizando um volume de 250 mL de uma solução aquosa de ácido sulfúrico na concentração de 0,2 molar. Tal concentração foi observada pela tabela 2 como o valor de concentração onde ocorre a maior porcentagem da espécie ácida dissociada acompanhada por elevada concentração da espécie iônica H^+ em solução. A solução ácida foi adicionada a um bécher de 500 mL que serviu como reator. Amostras de diferentes massas de minério de ferro foram reagidas de acordo com um planejamento incluindo níveis axiais de -1,68 a +1,68 (sendo definido através da equação $2 \times k$ sendo k = número de níveis) seguido das variáveis: concentração de minério em solução, tempo de lixiviação, temperatura de lixiviação, tamanho granulométrico médio, velocidade de agitação e tempo de contato com a energia de micro-ondas. Os experimentos foram realizados seguindo a metodologia do planejamento fatorial com pontos centrais e axiais utilizando para interpretação dos resultados e confecção dos diagramas o software statistica8.0 produzido pela empresa Statsoft®.

A mistura reacional foi agitada com auxílio de um agitador mecânico marca IKA modelo RW20. Após o término do tempo reacional a mistura foi filtrada à vácuo em funil de Büchner e levada à estufa para secagem, à 40°C por 1 hora. Todas as amostras foram então encaminhadas para análise quantitativa do fósforo contido através da técnica de ICP-OES. A análise do efeito da interação entre as diferentes variáveis foi realizada utilizando o software Statistica 8.0 desenvolvido pela empresa Statsoft com a finalidade de obter a combinação de valores que ilustram o modelo de superfície de resposta. A análise de variância (ANOVA) foi realizada com o objetivo determinar as diferenças significativas entre as variáveis independentes. O modelo envolve estatisticamente variáveis independentes significativas levando em conta ($P < 0,05$). Regressões múltiplas foram aplicadas na análise de dados experimentais

para prever os coeficientes vistos no modelo polinomial de segunda ordem. A quantificação do fósforo foi realizada pelo Laboratório de Análise Química localizado no Centro de Tecnologia Mineral mantido pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (CETEM / MCT), onde foi utilizada a técnica de espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

O cálculo da porcentagem de remoção se segue:

$$\% = \frac{c_f - c_0}{c_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde c_f é a concentração final do elemento fósforo após o processo de lixiviação e c_0 é a concentração inicial do elemento fósforo antes do processo de lixiviação.

3. Resultados e Discussão

3.1 Análises termodinâmica, Físico – química e identificação da fase goetitica fosfatada

Variações na energia livre de Gibbs são úteis porque indicam as condições em que uma reação química poderá realizar-se. Se ΔG for positivo, a reação apenas se realizará se houver fornecimento de energia para afastá-la da posição de equilíbrio. Todavia se ΔG for negativo, a reação realizar-se-á espontaneamente em direção ao equilíbrio. Reações químicas nas quais ΔG é negativo são energeticamente favorecidas. Sistemas tenderão a se aproximar de um nível mínimo de energia e, portanto, maior será o decréscimo na energia de Gibbs. Dado pela seguinte fórmula:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2)$$

onde:

ΔG^0 representa a energia de Gibbs padrão do sistema;

ΔH^0 representa a entalpia padrão do sistema;

ΔS^0 representa a entropia padrão do sistema

Na Figura 4 é apresentada a variação da energia de Gibbs em função da temperatura para a espécie M_2P .

Foi observado na Figura 4 o decréscimo do valor da energia de Gibbs da espécie M_2P onde torna-se mais negativa no sentido do aumento de temperatura indicando assim uma tendência a um fornecimento energético para a remoção do fósforo. A espécie M_2P pode ser observada como a forma desidratada do complexo goetitico - fosfatado demonstrado por Dukino [8] e apresentado na Figura 1.

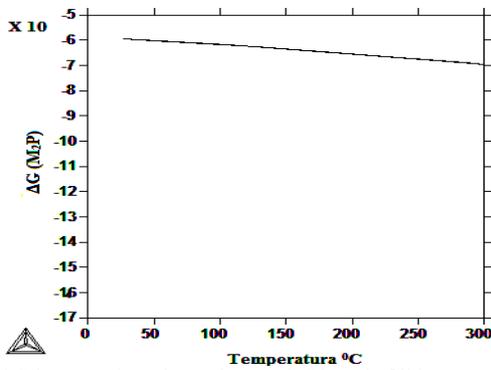


Fig. 4. Diagrama de variação de energia Livre de Gibbs para a fase M_2P .

Na Figura 5 é apresentado o diagrama de fase do minério de ferro em diferentes composições e temperaturas.

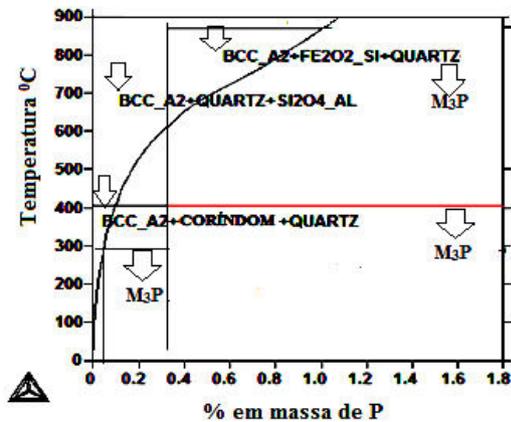
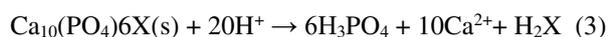


Fig. 5. Diagrama de fase do minério de ferro de composição: Fe 60%, O 20%, Si 10%, Al 9,99%. Calculado utilizando o software Thermocalc®.

Na Figura 5 é apresentado o diagrama de fase do minério de ferro em diferentes composições dos elementos Fe, O, Si e Al onde é demonstrado em temperaturas entre 0 e 300 °C a existência do complexo M_3P onde o qual vai de encontro ao complexo demonstrado por Dukino, [11] e apresentado na Figura 1.

Segundo Graham et al. [5] a calcinação do minério de ferro causa desidratação da goetita para hematita, liberando o fósforo em solução como um composto solúvel em ácido.

Logo após a liberação do elemento fósforo para o meio líquido a reação de desfosforação ocorrerá utilizando o ácido fosfórico como meio lixiviante da seguinte forma:



De acordo com a equação 3 é necessário à interação

de 20 íons H^+ para que ocorra a reação de desfosforação do minério de ferro todavia a acidez da primeira dissociação da molécula H_2SO_4 apenas envolve a formação das espécies H_3O^+ e $HOSO_3^-$ sendo necessária a segunda dissociação para liberação dos íons H^+ existentes no anião $HOSO_3^-$. A hidratação do dimero $(H_2SO_4)_2$ sempre conduz à formas iônicas porém a dissociação torna-se mais fácil para sistemas maiores onde há um aumento no número de moléculas de água ou mesmo aumento no número de moléculas de ácido sulfúrico [12]. Tal fato é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Concentrações e dissociações teóricas da espécie H_3O^+ e seus respectivos valores de pH

$[H_2SO_4]$	$[H_3O^+]$	pH	$[H_2SO_4]$	Equação	% α
0,1	0,027	1,5	0,1	$K_a = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	34,6
0,2	0,040	1,3	0,2	$K_a = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	24,4
0,3	0,050	1,2	0,3	$K_a = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	20
0,4	0,058	1,2	0,4	$K_a = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	17,3
0,5	0,066	1,1	0,5	$K_a = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	15,4
0,6	0,073	1,1	0,6	$K_a = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	14,1
0,7	0,079	1,0	0,7	$K_a = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	13,0
1	0,096	1,0	1	$K_a = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	10,9
2	0,138	0,8	2	$K_a = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	7,74

Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações e dissociações teóricas da espécie H_3O^+ e seus respectivos valores de pH onde foi observado que o aumento da concentração da espécie H_2SO_4 leva a uma diminuição da concentração de H_3O^+ em solução diminuindo assim o rendimento reacional de formação da espécie H_3PO_4 onde o qual é apresentado na Tabela 2 o valor de concentração de 0,2M como sendo o valor de concentração de ácido com maior porcentagem de dissociação dos íons H^+ . Tais resultados estão de acordo com o trabalho apresentado por Gooden et al. [9] que assinalou que a concentração de ácido sulfúrico para remoção de fósforo em minério de ferro foi de 0,2M.

3.2 Análises de microscopia eletrônica de varredura

O pré-tratamento com energia de micro-ondas em processos metalúrgicos tornou-se um novo método e vem sendo desenvolvido nas últimas décadas. Resultados apresentados por diversos autores indicam bons potenciais referentes à aplicação de energia de micro-ondas no tratamento mineral e em processos metalúrgicos. Existem diferentes interações dos materiais frente a energia de micro-ondas podendo os materiais serem transparentes às micro-ondas (tais como sílica), refletoras (por exemplo, metais) ou absorvedoras (tais como alimentos) podendo levar a um aumento da temperatura devido ao aquecimento por fricção causada pela rotação das espécies

dipolares, ou por migração das espécies iônicas. Todavia o aquecimento do material pode também depender em grande medida da razão entre o fator de perda do material com a constante dielétrica, sendo em materiais com um elevado fator de perda (absorvedoras) o material facilmente aquecido por energia de micro-ondas [14]. Porém nos minerais presentes na estrutura do minério de ferro ocorrem diferentes expansões térmicas e, portanto, as tensões térmicas são geradas no limite entre eles, portanto quando estas tensões térmicas atingem um nível elevado onde, rachaduras e fissuras são formadas nos limites indicados [15]. Tal fato pode ser observado neste trabalho nas Figuras 6 e 7. O pré-tratamento com energia de micro-ondas pode mudar a estrutura do minério de ferro, formando rachaduras, fissuras e zonas soltas. Em outras palavras, as fraturas e as superfícies específicas nas áreas das partículas de minério aumentam após a radiação com micro-ondas. Sendo assim para o processo de lixiviação há ocorrência de melhoria nas condições de difusão interna e um aumento da área superficial específica do minério com partículas finas aumentando assim a taxa de reação entre o elemento fósforo e o agente lixiviante.

As Figuras 6 e 7 mostram as imagens dos finos de minério tratado e não tratado por energia de micro-ondas. Na Figura 7 é observada, através das imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura, a formação de fraturas nas partículas de minério de ferro tendo granulometria de $48\mu\text{m}$. Todavia foi possível observar também na Figura 6 que nos finos de minério sem tratamento, a estrutura encontra-se densa e sem qualquer tipo de fratura ou inclusões. Sendo assim as evidências ocorridas através das análises microestruturais, levam a conclusão que a radiação por micro-ondas induz ao aquecimento rápido onde o qual geram fissuras no minério resultando em um possível enfraquecimento da força das partículas [16].

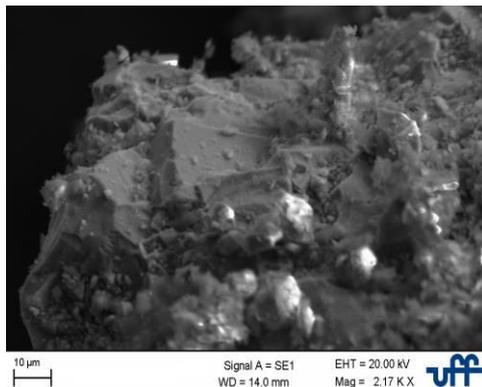


Fig. 6. Micrografias do minério de ferro “in natura” na granulometria de $48\mu\text{m}$.

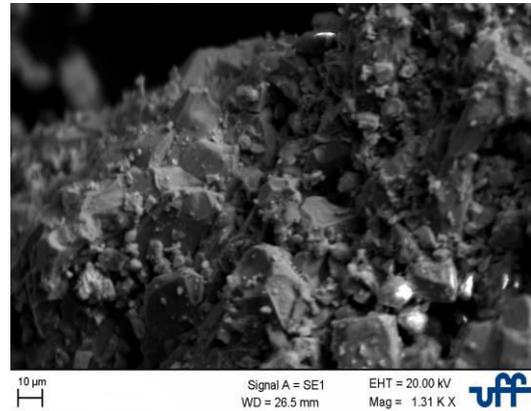


Fig. 7. Micrografias do minério de ferro pré tratado na granulometria de $48\mu\text{m}$.

Segundo Haque, [11] a temperatura máxima atingida, ocorre devido ao aumento da saturação magnética e da magnetização remanescente das amostras de minério de ferro. Quando se utiliza a frequência de 2450 MHz, o alinhamento das moléculas e seu retorno ao estado de desordem ocorrem $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, o qual resulta em um aquecimento rápido e eficiente. Todavia o aquecimento devido a este processo depende do tempo de relaxação da amostra, sendo definido como o tempo necessário para ordenar totalmente e desordenar 63% da amostra. O trabalho realizado por Roy e Agrawal [16] indicou que a interação do campo magnético com alguns materiais contribui muito na taxa de aquecimento comparado aos materiais expostos ao campo elétrico. Segundo Haque, [11] a energia de micro-ondas fornece um possível mecanismo para induzir a ruptura entre os minerais de valor no minério e a ganga, ou rocha hospedeira. Tal fato ocorre devido ao diferencial na absorção da energia das micro-ondas e as diferenças térmicas dadas pelos coeficientes de expansão entre as várias fases minerais nas partículas do minério de ferro. Indo de encontro Graham, [5] relatou que a calcinação do minério de ferro causa desidratação da goetita para hematita, liberando o fósforo em solução como um composto solúvel em ácido.

3.3 Efeitos das variáveis no processo de lixiviação ácida

Os efeitos das variáveis independentes consistem de variáveis referentes ao processo de lixiviação (tempo de contato; concentração de minério; tempo de lixiviação; temperatura de lixiviação; granulométrica média; velocidade de agitação e tempo de contato com a energia de micro-ondas) e foram avaliadas neste estudo. A Tabela 3 apresenta os valores utilizados no planejamento fatorial dentro de cada

intervalo de coeficiente experimental e também dentro dos níveis (-1, 1), e fora desses níveis.

Tabela 3. Níveis utilizados no planejamento fatorial

Variáveis	-1,68	-1	0	1	+1,68
Concentração (G/L)	2	27	52	77	102
Tempo de lixiviação(min.)	2	20	38	56	74
Temperatura de lixiviação (°C)	5	25	45	65	85
Granulometria média (microns)	75	29	50	59	2380
Velocidade de agitação (RPM)	155	31	62	46	775
Tempo de contato com a energia de micro-ondas (min.)	0	1	2	3	4

Os valores apresentados na Tabela 3 foram estipulados considerando-se a média entre os valores axiais superiores e inferiores. A Tabela 4 apresenta os resultados das interações entre as variáveis independentes seguida de superfície resposta.

A interação entre as diferentes variáveis independentes como função da redução do teor de fósforo foi apresentado na Tabela 4 onde foi demonstrada no ensaio 22 a ocorrência do processo de lixiviação da amostra de 19,25g de minério de ferro com tamanho granulométrico médio de 48 micrômetros em 250 mL de ácido sulfúrico estando sob temperatura de 65 °C em agitação de 620rpm. Porém a amostra foi submetida anteriormente à radiação de micro-ondas em um tempo de contato de 3 minutos onde após o processo de lixiviação nas condições anteriormente apresentada foi observado os valores de remoção de 52,47% de P; 0,1% de Fe. No ensaio 37 foram encontrados valores de redução dos teores dos elementos P e Fe sendo 61,25% e 0,098 % porém foi observado que a massa da amostra de minério de ferro utilizada no ensaio foi de 0,5g. Devido ao baixo valor de massa de minério lixiviado pode ser considerado o ensaio 22 como o ensaio ótimo de redução do teor do elemento fósforo nas partículas de minério de ferro.

3.4 Efeitos da massa; tamanho da partícula e tempo de contato da amostra de minério de ferro com a energia de micro-ondas

A lixiviação neste processo é realizada em tanques com agitação controlada por um conjunto de hélices que permitem a agitação da mistura em velocidades superiores.

Tabela 4. Valores experimentais e variável resposta: Porcentagem de remoção de fósforo e porcentagem de remoção de Ferro.

Onde: 1 – Número do ensaio; 2 - Massa (g); 3 – Tempo (min.); 4 – Temperatura (°C); 5 – Granulometria média (microns); 6 - Velocidade de agitação (RPM); 7 - Tempo de contato com a energia de micro-ondas (min.); 8 - Porcentagem de remoção do elemento P; 9 - Porcentagem de remoção do elemento Fe.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
1	6,75	20	25	595	310	4	6,59	0,117
2	19,25	20	25	595	310	3	9,29	0,024
3	6,75	56	25	595	310	3	7,16	0,045
4	19,25	56	25	595	310	1	4,23	0,012
5	6,75	20	65	595	310	3	8,92	0,108
6	19,25	20	65	595	310	1	11,90	0,084
7	6,75	56	65	595	310	1	10,64	0,098
8	19,25	56	65	595	310	3	44,30	0,095
9	6,75	20	25	297	310	3	7,05	0,036
10	19,25	20	25	297	310	1	7,84	0,012
11	6,75	56	25	297	310	1	7,97	0,050
12	19,25	56	25	297	310	3	17,90	0,056
13	6,75	20	65	297	310	1	14,31	0,064
14	19,25	20	65	297	310	3	18,87	0,255
15	6,75	56	65	297	310	3	19,62	0,352
16	19,25	56	65	297	310	1	15,76	0,234
17	6,75	20	25	595	620	3	8,74	0,082
18	19,25	20	25	595	620	1	5,29	0,014
19	6,75	56	25	595	620	1	12,44	0,015
20	19,25	56	25	595	620	3	10,01	0,032
21	6,75	20	65	595	620	1	15,17	0,070
22	19,25	20	65	595	620	3	52,47	0,101
23	6,75	56	65	595	620	3	26,04	0,215
24	19,25	56	65	595	620	1	38,16	0,216
25	6,75	20	25	297	620	1	16,92	0,028
26	19,25	20	25	297	620	3	19,96	0,034
27	6,75	56	25	297	620	3	14,25	0,016
28	19,25	56	25	297	620	1	13,74	0,013
29	6,75	20	65	297	620	3	18,13	0,046
30	19,25	20	65	297	620	1	25,82	0,138
31	6,75	56	65	297	620	1	21,95	0,101
32	19,25	56	65	297	620	3	47,57	0,530
33	13	38	45	500	465	2	17,40	0,059
34	13	38	45	500	465	2	16,40	0,057
35	13	38	45	500	465	2	20,75	0,076
36	13	38	45	500	465	2	23,78	0,110
37	0,5	38	45	500	465	2	61,25	0,098
38	25,5	38	45	500	465	2	24,95	0,113
39	13	2	45	500	465	2	9,18	0,014
40	13	74	45	500	465	2	26,18	0,130
41	13	38	5	500	465	2	8,27	0,008
42	13	38	85	500	465	2	27,03	0,254
43	13	38	45	2380	465	2	34,24	0,036
44	13	38	45	75	155	2	26,14	0,060
45	13	38	45	500	775	2	18,84	0,069
46	13	38	45	500	465	2	14,93	0,031
47	13	38	45	500	465	0	8,65	0,020
48	13	38	45	500	465	4	17,31	0,055

Porém tal método possui grande influência quanto as variáveis como, massa e superfície de contato das partículas com a solução de lixiviação.

Porém uma forma de variação da superfície de contato das partículas com a solução de lixiviação é o pré tratamento das partículas de minério de ferro utilizando a energia de microondas.

Nas Figuras 8 e 9 são apresentados os perfis de redução do teor de fósforo em função da massa, tamanho de partícula e do tempo de contato da amostra com a energia de micro-ondas.

Maiores valores de redução do teor do elemento fósforo utilizando maiores valores em massa da amostra foi observado em tamanhos granulométricos médios entre 297 - 595 micrômetros tendo valores de massa entre 0,5 - 28g de minério de ferro.

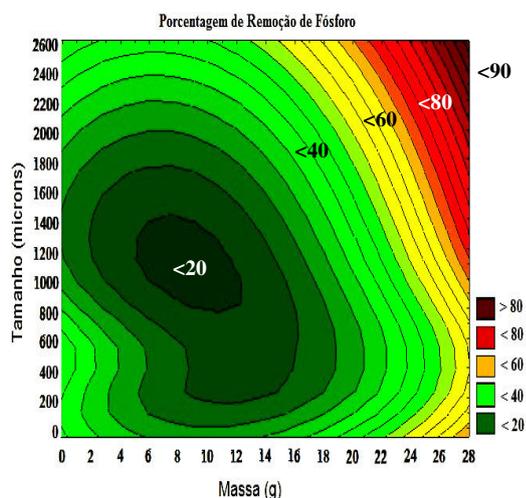


Fig. 8. Perfil de redução do teor de fósforo em função da massa e tamanho de partícula.

Em valores de massa e tamanho granulométrico superior a 595 micrômetros foi observada a disposição das partículas de minério no fundo do reator diminuindo assim a superfície de contato entre a solução lixiviante e as partículas de minério. Indo de encontro com os resultados apresentados neste trabalho Wen-tang et al. [17] relatou que a taxa de desfosforação diminui ligeiramente com o aumento do tamanho de partícula.

Na Figura 9 é apresentada a redução do teor de fósforo em função das variáveis massa e tempo de contato das amostras de minério de ferro com a radiação de micro-ondas.

Foram apresentados maiores valores de redução do teor do elemento fósforo em amostras de minério estando sob o tempo de contanto entre 2 - 3 minutos com a radiação de micro-ondas.

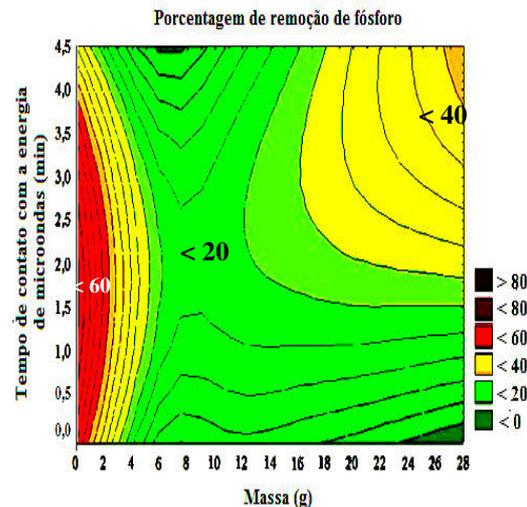


Fig. 9. Perfil de redução do teor de fósforo em função da massa e do tempo de contato.

Segundo Jones et al. [19] as fraturas nas partículas de minério ocorrem em todo o contorno de grão entre espécies absorventes e transparentes. Todavia o tratamento pode ser menos eficaz em tamanhos de partículas inferiores em uma aplicação fixa de energia de micro-ondas devido à baixa massa de elementos com diferentes interações com o campo magnético. Segundo Hake, [11] o aquecimento rápido das partículas de minério ocorrido através da aplicação de energia de micro-ondas em minério com matriz transparente onde o qual gera estresse térmico de magnitude suficiente para criar microfissuras ao longo dos limites de grão dos minerais [20]. Este tipo de microfissuras tem elevada potencialidade na melhoria da eficiência dos processos de cominuição e lixiviação.

3.5 Efeitos da massa; temperatura e velocidade de agitação da amostra de minério de ferro em função da porcentagem de remoção de fósforo

Nas Figuras 10 e 11 são apresentados os perfis de redução do teor de fósforo em função da massa da amostra, da velocidade de agitação da partícula de minério de ferro e da temperatura do processo de lixiviação.

Na Figura 10 foi apresentado que as melhores taxas de redução do teor de fósforo nas partículas de minério de ferro ocorreram tendo a velocidade de agitação do processo de lixiviação entre 310 – 620 rpm. Confirmando o resultado encontrado neste trabalho Young – shi et al. [2] relatou que a melhor velocidade de agitação para remoção de fósforo foi demonstrada ser de 620rpm.

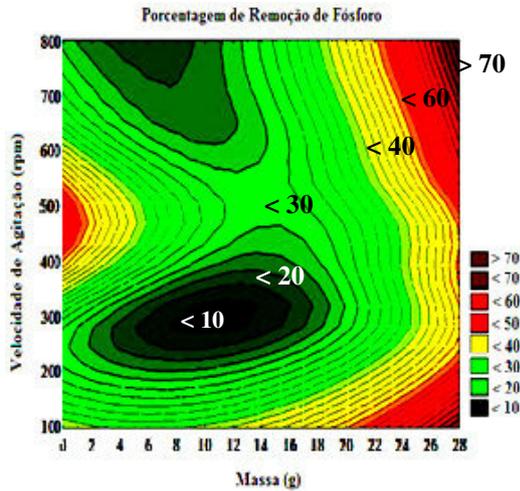


Fig. 10. Perfil de redução do teor de fósforo em função da massa da amostra e da velocidade de agitação da partícula de minério de ferro.

Todavia Hui-qing et al. [18] relatou que apesar de alta velocidade de agitação promover a transferência de massa, as taxas de desfosforização são melhoradas minimamente com o aumento da velocidade de rotação, o que significa que a velocidade de agitação não exerce uma influência significativa na reação de desfosforização.

Na Figura 11 apresentam-se os contornos representando o perfil de redução do teor de fósforo em função da massa da amostra e da temperatura do processo de lixiviação.

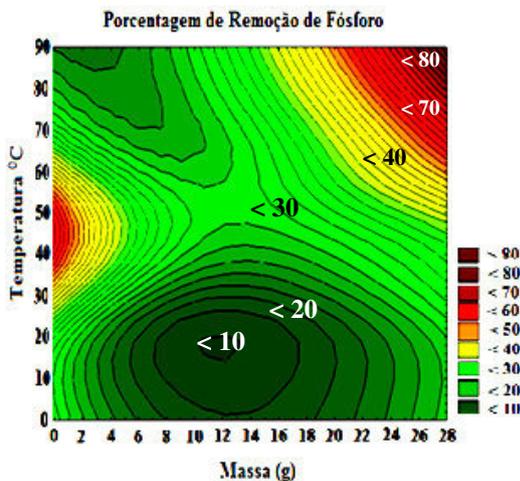


Fig. 11. Perfil de redução do teor de fósforo em função da massa da amostra e da temperatura do processo de lixiviação.

Melhores taxas de remoção do elemento fósforo do minério de ferro foram observadas em valores de temperatura entre 45 – 65 °C. Segundo Cheng et al.

[21] usando ácido sulfúrico foi demonstrado ser a temperatura de 65 °C como a temperatura ótima de remoção de fósforo durante o processo de lixiviação. Segundo Hui-qing et al. [18] Com o aumento de temperatura, ocorrem o aumento dos índices de remoção de fósforo, o que indica que a reação desfosforização é extremamente sensível à temperatura.

3.6 Efeitos da massa e tempo de lixiviação da amostra de minério de ferro em função da porcentagem de remoção de fósforo

Na Figura 12 é apresentado o perfil de redução do teor de fósforo em função da massa da amostra e do tempo de lixiviação das partículas de minério de ferro.

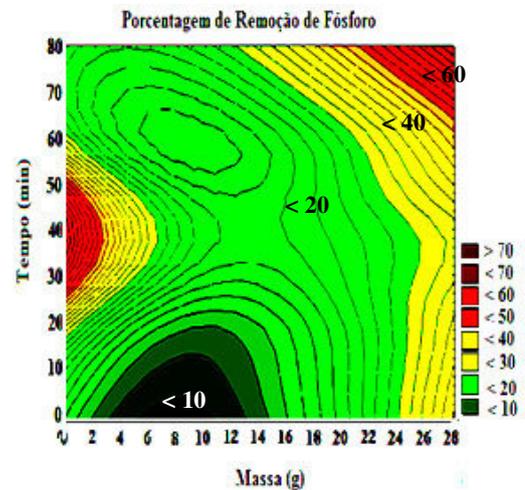


Fig. 12. Perfil de redução do teor de fósforo em função da massa da amostra e do tempo de lixiviação das partículas de minério de ferro.

Através da Figura 12 é apresentado o equilíbrio químico ocorrido entre o fósforo removido do minério de ferro e a formação de ácido fosfórico na solução. Foi observado que as altas taxas de remoção de fósforo foram encontradas em valores de tempos de 20 – 56 min. indicando uma possível saturação do elemento fósforo em solução tendo valores altos de tempo de lixiviação do minério de ferro. Os resultados presentes neste trabalho estão de acordo com o relato apresentado por Yong-shi et al. [2] onde foi observado que o ácido sulfúrico removeu o elemento fósforo das partículas de minério de ferro com mais eficiência durante 20 min. de lixiviação todavia com o aumento de tempo para 60 min. foi observado o acréscimo de 2,3%. Indo de encontro com o relato anterior Hui-qing 2013 afirmou que o teor de redução do elemento fósforo no minério encontra-se estável quando o tempo de fusão encontra-se abaixo de 20 minutos.

4. Conclusão

Com a finalidade de avaliar as variáveis encontradas no processo de lixiviação para redução do teor de fósforo em amostras de minério de ferro extraídas da região do quadrilátero ferrífero, Brasil. Portanto foram tiradas as seguintes conclusões:

- A massa em gramas da amostra de minério de ferro onde se obtém a melhor taxa de remoção foi de 19,25g em 250 mL de solução de ácido sulfúrico na concentração de 0,2M, porém nesta concentração ocorrem maiores dissociações do hidrogênio existente nas moléculas de ácido sulfúrico.
- O aumento de temperatura foi favorável para o processo de lixiviação atingindo o limite de 65 °C demonstrando ser endotérmica a reação de formação de ácido fosfórico utilizando o ácido sulfúrico.
- Foi observado que a melhor velocidade de agitação para o processo de lixiviação foi de 620rpm.
- A granulometria ótima para o processo de remoção de fósforo foi de 580 microns onde foi observado em granulometrias inferiores e superiores o processo de disposição da amostra de minério de ferro no fundo do reator.
- O tempo observado para a melhor taxa de remoção do minério de ferro através do processo de lixiviação foi de 20 minutos onde após o tempo decorrido foi observado baixa taxa de redução do fósforo presente na amostra de minério.
- O processo de remoção do fósforo foi altamente favorecido através do aumento do tempo de contato do minério de ferro com a energia de micro-ondas.
- Perda de ferro durante a lixiviação ácida pode ser considerado insignificante, sendo menor que 0,4%.
- O baixo consumo de ácido foi considerado um fator importante para a viabilidade do processo seguido pela possibilidade reciclagem da solução de ácido sulfúrico podendo também ser incorporado na lixiviação do minério de ferro tornando o processo de desfosforização ainda mais econômico.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos financiadores: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Ministério da ciência e tecnologia.

Agradecem também a equipe do Centro de Tecnologia Mineral pelo desenvolvimento dos ensaios e análises químicas e ao programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense pelo apoio técnico científico.

Referências

- [1] L. C. P. Melo, Siderurgia no Brasil 2010-2025; subsídios para tomada de decisão – Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. PP 1- 12.;
- [2] J. Yong-shi, J. Jiang, T. Yang, Y. bin, L. Qian, L. Guang-hui, G. Yu-feng, *J. Cent. South Univ. Technol.*, **13**, 12 (2006).
- [3] A. P. L. Nunes, Flotação de fosfatos presentes em minérios de ferro brasileiros, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas Belo Horizonte, 170p, 2009
- [4] R. Forssberg, G. Asolfsson, *J. Erzmetal*, **30**, 10 (1981)
- [5] J. Graham, *J. Australian of institute os mining and metallurgy* **246**, 180 (1973).
- [6] R. C. Morris, J. *Hamersley Group Internal Report*, (1973).
- [7] A. R. Barbour, *J. Economic Geology*, **110**, 90 (1973)
- [8] R. Dukino, Phosphorus in Hamersley Range iron ore, BHP Internal Report, USA, 1997.
- [9] J. E. A. Gooden, W.M Walker, R.J.A Allen, Chemical process for dephosphorisation of iron ore, Proceedings of National Chemical Engineering Conference, Queensland, p. 21-33. 1979.
- [10] G. Peixoto. Improvement of the reduction process in P content and other gangues in iron ore and its agglomerates, International patent, 1991, No 93/10271 Pergamon Press Ltd., 1202p
- [11] K. E. Haque *J. Miner. Process.* **57**, 40 (1998).
- [12] C. B. Vieira, A. C. Rosière, E. Q. Pena, V.S Seshadri, P. S. Assis, *J. Escola de Minas* **56**, 2 (2003).
- [13] F. J. Krugg, Métodos de Decomposição de Amostras. 5ª edição, São Paulo, V Workshop sobre Preparo de Amostras, 2004
- [14] J.W Walkiewicz, G. Kazonich, S. L. McGill, *J. Minerals and Metallurgical Processing* **5**, 1 (1988).
- [15] V. Antonucci, C. Correa *Int. Conf.* **111**, 1 (1995).
- [16] R. Roy, D. Agrawal, C. Peealamendu *J. Materials Research* **20**, 5 (2001).
- [17] X. Wen-tang, R. Zheng-de, G. Yi-feng, *J. Iron and steel research international* **18**, 5 (2011).
- [18] T. Hui-qing, W. Jun-wei, Z.G. Cheng, O. Tie J. Iron and steel research international **20**, 5 (2013).
- [19] D. A. Jones, S. W. Kingman D. N. Whittles, I. S. Lowndes *J. Minerals Engineering* **18**, 7 (2005)
- [20] J.A.C Oiveira, Síntese de Hexaferrita de Bário Dopada com Cobalto-Titânio por Moagem Quimicamente Assistida Seguida de Calcinação Rio de Janeiro (2005).
- [21] C.Y Cheng, V.N Misra, J. Clough, R. Mun. *J. Minerals Engineering* **12**, 9 (1999).]