

ESTUDO CINÉTICO DA ROTA COMBINADA AQUECIMENTO POR ENERGIA DE MICRO-ONDAS E LIXIVIAÇÃO PARA REMOÇÃO DO FÓSFORO EM MINÉRIOS DE FERRO

Leonardo Martins da Silva ¹

Marisa Nascimento ^{2,3}

Elizabeth Mendes de Oliveira ⁴

Izabel de Oliveira da Mota ¹

José Adilson de Castro ⁵

Resumo

Em teores elevados o elemento fósforo demanda operações de desfosforação nas etapas de produção do aço implicando em custos elevados. Sendo assim torna-se viável o desenvolvimento de uma técnica de remoção do fósforo contido no minério de ferro a níveis adequados para seu processamento. Neste trabalho é proposta a avaliação da cinética de remoção do fósforo através da técnica de lixiviação ácida antes e após o pré-aquecimento e resfriamento do minério de ferro utilizando energia de micro-ondas. Com base nos resultados experimentais foram discutidos os mecanismos e as taxas de reação. Mostrou-se que para partículas maiores (cerca de 2,380 mm), o mecanismo de controle de difusão é predominante para ambas as condições de processamento de pré-tratamento de aquecimento por microondas e sem pré-tratamento, indicando que as distribuições granulométricas é o principal fator que controla a cinética de lixiviação.

Palavras-chave: Minério de ferro; Cinética; Tratamento de minério; Micro-ondas.

KINETICS STUDY FOR THE COMBINED ROUTE OF HEATING WITH MICROWAVE ENERGY AND ACID LEACHING FOR IRON ORE PHOSFOROUS REMOTION

Abstract

At high levels the element phosphorus demand dephosphorization operations in steel manufacturing steps resulting in high costs. Thus, it has been proposed the development of techniques for removing phosphorus contained in the iron ore before use in the steelmaking process. In this paper, it is proposed the evaluation of the kinetics mechanism of phosphorus removal by acid leaching technique before and after the pre heating and cooling of iron ore using microwave energy. Based on experimental results the mechanisms and reaction rates were discussed. It was shown that for larger particles (about 2.380 mm), the diffusional control mechanism is predominant for both processing conditions of microwave heating pretreatment and without pretreatment, indicating that the granulometric distributions is the main factor controlling the leaching kinetics.

Keywords: Iron ore; Kinetics; Ore treatment; Microwave.

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica – PPGEM, Universidade Federal Fluminense – UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

E-mail: leonardouffsilva@gmail.com

²Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCT, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁵Universidade Federal Fluminense – UFF, Volta Redonda RJ, Brasil.



I INTRODUÇÃO

O fósforo é um dos principais elementos prejudiciais à siderurgia afetando a qualidade dos produtos siderúrgicos. Vieira et al. [1]

Todavia 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% Couto et al. [2]. Porém no Brasil e em vários locais do mundo são encontradas grandes quantidades de jazidas de minério de ferro com teores acima de 0,1% de fósforo em suas partículas acarretando altos custos para remoção desse elemento durante o processamento siderúrgico necessitando assim de uma rota viável para redução do teor de fósforo no minério de ferro. Porém é de conhecimento que o método de remoção de fósforo a partir de minérios de ferro envolve processo de fundição, separação física e lixiviação química, todavia o processo de fundição é eficaz para a desforização mas possui custo elevado, e ainda encontra-se sob investigações fundamentais. No processo de separação física, os minérios são cominuídos até que possuam granulometrias médias extremamente inferiores para que ocorra a dissociação do elemento fósforo para que em seguida sejam separados através dos processos de flotação ou separação magnética. Todavia neste processo as desvantagens encontradas são a baixa extração de fósforo, alto custo de moagem e perda de ferro.

A abordagem química, na qual o minério é lixiviado com uma solução adequada, é um processo relativamente simples podendo tratar diretamente os materiais finos e sinterizados sem exigências rigorosas para o tamanho de partícula Yong-Shi et al. [3]. Normalmente em minérios fosfatados o mineral principal é a apatita e seus fosfatos secundários como wavelita senegalita ou turquesa onde as quais podem ser facilmente lixiviados pela solução ácida. Outra fonte importante destas impurezas está ligada à molécula de goetita, FeO(OH), na forma de solução sólida segundo Damasceno [4]. A distribuição do fósforo nos cristais de goetita torna o elemento fósforo de difícil remoção utilizando as técnicas de separação física, requerendo assim a utilização de produtos químicos para separação após o tratamento térmico. Forsberg e Asolfsson [5] investigaram a desfosforização com lixiviação ácida e em seus estudos, as concentrações ácidas foram altas, todavia ocorreram baixas extrações de fósforo.

Sendo assim é de fundamental importância a forma com que o fósforo é extraído da partícula de minério de ferro. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo

a avaliação comparativa da etapa de controle no processo de remoção do elemento fósforo das partículas de minério de ferro com e sem o pré-aquecimento e resfriamento do minério de ferro utilizando energia de micro-ondas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de minério de ferro são originárias da região do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, Brasil.

Todas as amostras foram moídas e peneiradas, gerando tamanhos granulométricos de 2,38, 0,5 e 0,297 mm (todos com passantes acima de 80% em massa) sendo o retido descartado objetivando-se assim a utilização dos tamanhos granulométricos específicos onde os quais representarão as diferenças de tamanhos de partículas de minério de ferro. O resultado é demonstrado assim na Tabela I.

Com a variação granulométrica apresentada torna-se possível observar a influência do tamanho das partículas na etapa de lixiviação, simultaneamente foi possível observar o comportamento das partículas tratadas e não tratadas através da utilização de energia de microondas.

Para o processo de pré-tratamento térmico foi utilizado para aquecimento das amostras de minério um forno de micro-ondas com 1100 w de potência em frequência de 2450 Mhz e para o resfriamento foi utilizado o erlenmeyer com volume de 1000 ml onde foi adicionado 500 ml de água a temperatura ambiente.

Neste estudo, o ácido sulfúrico foi utilizado para a preparação de soluções de lixiviação devido a numerosas vantagens sobre outros ácidos. Para o cálculo da cinética de remoção foram realizados testes de lixiviação utilizando agitador mecânico com display digital modelo RW20, onde o qual a agitação foi mantida a uma velocidade de 620 rpm. Em um becher tendo volume de 500 ml foi adicionada solução de 250 ml ácido sulfúrico na concentração de 0,2 m. Em seguida foi adicionada a solução a massa de 13 g de minério de ferro sendo o processo repetido para partículas tratadas e não tratadas com energia de microondas em cada valor granulométrico apresentado. Para o cálculo das melhores condições de lixiviação foi utilizado o método de planejamento experimental fatorial com pontos axiais e ponto central onde foi possível obter informações úteis sobre o comportamento das respostas adquiridas em relação aos níveis e aos fatores inicialmente impostos podendo também evidenciar a qualidade da repetitividade do processo. O lixiviado da amostra do minério de ferro foi filtrado em um filtro a vácuo e o licor de lixiviação foi separado gerando assim a amostra do minério de ferro

Tabela I. Distribuição do tamanho de partícula das amostras de minério de ferro

Abertura da Malha (ABNT)	Tamanho da partícula (mm)	Massa de retido (g)	Massa de passante (g)
8	2,38	75,0575	300,23
35	0,500	101,145	404,58
48	0,297	197,145	788,59

3.1 Análises da Etapa Controladora

A etapa controladora da velocidade de reação foi avaliada em diferentes tamanhos granulométricos tendo ou não sofrida pré-tratamento com aquecimento e resfriamento através da energia de micro-ondas.

Tabela 2. Composição química da amostra de minério de ferro (% em frações mássicas)

MINERAL	FRAÇÃO EM MASSA, %.
⁽¹⁾ HEMATITA (Fe ₂ O ₃)	72,89
⁽²⁾ CAULINITA [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]	4,64
⁽³⁾ QUARTZO (SiO ₂)	12,05
⁽⁴⁾ GIBBSITA [Al(OH) ₃]	3,18
⁽⁵⁾ GOETHITA [FeO(OH)]	7,25

Os números relacionados entre parênteses na tabela correspondem as intensidades de sinais difratograficos apresentados na Figura 1 onde os quais representam as porcentagens dos minerais correspondentes.

Na Figura 2, são apresentadas avaliações das etapas de controle difusional e químico para cinética de remoção de fósforo em amostras de minério de ferro com variação granulométrica superiores a 2,380 mm.

Na Figura 2A é apresentada a avaliação da etapa dos controles difusional e químico para a cinética de remoção de fósforo em amostras de minério de ferro com variação granulométrica superior a 2,380 mm sem ação do pré tratamento com a utilização de microondas. Foi observado o valor de coeficiente de correlação para o controle difusional de 0,999 demonstrado assim uma tendencia superior em relação ao controle químico onde o mesmo apresentou valor de coeficiente de correlação de 0,92. Na Figura 2B é apresentada a avaliação da etapa dos controles difusional e químico para a cinética de remoção de fósforo em amostras de minério de ferro com variação granulométrica superior

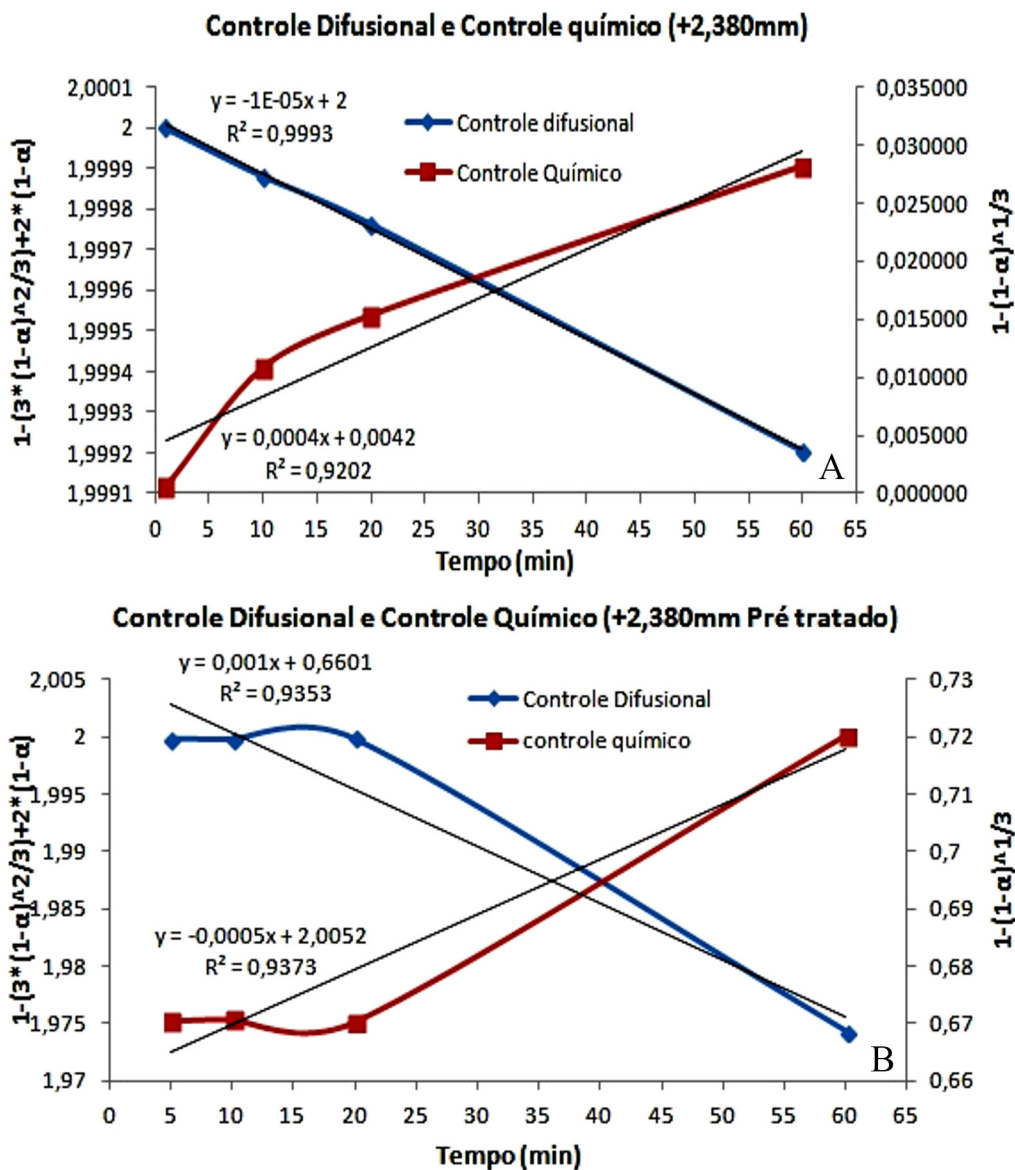


Figura 2. Influência do tamanho de partícula no mecanismo de lixiviação ácida não tratadas e pré- tratadas por energia de microondas.

a 2,380 mm tendo ação do pré tratamento com a utilização de microondas. Foi observado o valor de correlação de 0,93 para ambos os controles demonstrando assim a diminuição da tendencia do controle difusional e um aumento gradual na tendencia ao controle químico para remoção do fósforo pela ação da solução lixiviante.

Na Figura 3A é apresentada a avaliação das etapas de controle difusional e químico para cinética de remoção de fósforo em amostras de minério de ferro tendo variação granulométrica superior a 0,500 mm. Na Figura 3B é apresentada a avaliação da etapas de controle difusional e químico para cinética de remoção de fósforo em amostras

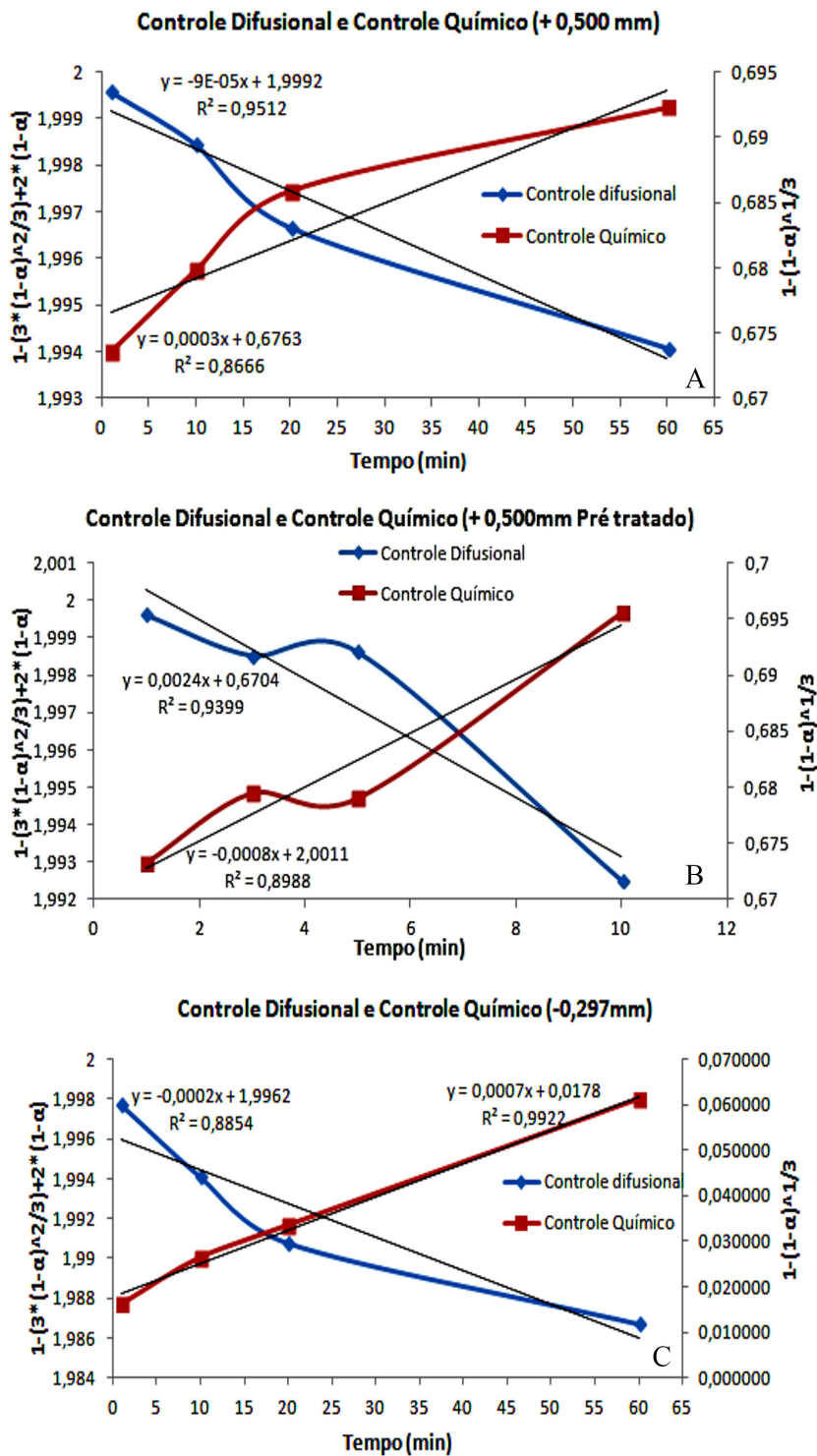


Figura 3. Efeito do do tamanho granulométrico no mecanismo de controle de lixiviação em partículas não tratadas e pré-tratadas por energia de microondas.

de minério de ferro tendo variação granulométrica superior a 0,500 mm após o pré tratamento com a energia de micro-ondas.

Na Figura 3C é apresentada a avaliação da etapas de controle difusional e químico para cinética de remoção de fósforo em amostras de minério de ferro tendo variação granulométrica inferior a 0,297 mm.

Na Figura 3A é apresentada a avaliação das etapas de controle difusional e químico para cinética de remoção de fósforo em amostras de minério de ferro com variação granulométrica superior a 0,500 mm. Foi demonstrada através do valor do coeficiente de correlação de 0,9512 a diminuição da tendencia ao controle difusional em relação as partículas de minério de mesma granulometria que não foram submetidas ao pré tratamento com energia de micro-ondas onde as mesmas apresentaram dados de coeficiente de correlação de 0,999. porém Foi observada ainda na Figura 2 uma tendencia ao aumento do controle químico nas partículas de minério de ferro sendo observado o valor do coeficiente de correlação de 0,8988 frente as partículas de mesma granulometria sem a ocorrência de pré tratamento onde as mesmas apresentaram dados de valor de coeficiente de correlação de 0,866. Na Figura 3C é apresentada a avaliação das etapas de controle difusional e químico para cinética de remoção de fósforo em amostras de minério de ferro com variação granulométrica inferior a 0,297 mm. Foi demonstrada através do valor do coeficiente de correlação de 0,9922 a diminuição da tendencia ao controle difusional em relação as partículas de minério de ferro com granulometrias superiores. Tal fato demonstra que com a diminuição da granulometria ocorre também a diminuição do controle difusional. Foi demonstrando também que o processo de pré tratamento com micro-ondas pode gerar fraturas nas partículas de minério de ferro onde ocorre a diminuição da tendencia ao controle difusional comparado com as partículas de mesma granulometria sem o pré tratamento com a energia de micro-ondas. O trabalho

realizado por Roy et al. [7] mostraram que a interação do campo magnético com alguns materiais contribui muito na taxa de aquecimento comparado aos materiais expostos ao campo elétrico. Segundo Haque [8] A energia de micro-ondas fornece um possível mecanismo para induzir a ruptura entre minerais e ganga. Tal fato pode ser explicado devido ao diferencial na absorção de energia das micro-ondas e as diferenças térmicas dadas pelos coeficientes de expansão entre as várias fases minerais nas partículas do minério de ferro.

De acordo com os autores Haque [9] foi sugerido que o processo de aquecimento por micro-ondas tem a capacidade provocar acumulo de energia no interior dos materiais. Indo de encontro com tal afirmação foi verificado neste estudo que as amostras acumularam energia suficiente para promover fissuras durante a têmpera, e também foi verificado que o aumento da massa da amostra permitiu a diminuição do tempo necessário para o aquecimento das partículas.

Tal explicação deve-se ao fato que a aplicação de um campo magnético a uma substância diamagnética (com momento magnético nulo na ausência de campo) é responsável pela indução de um momento magnético cuja direção é oposta à do campo externo aplicado. Este é um efeito exatamente oposto ao produzido pelo paramagnetismo, onde o dipolo magnético permanente tende a alinhar-se na mesma direção do campo externo [10]. Na Figura 4 é apresentada micrografias de minério de ferro de diferentes frações granulométricas.

Na Figura 4 é observada, através das imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura, a formação de porosidade nas partículas de minério de ferro em diferentes granulometrias.

Segundo Walkiewicz et al. (1988, 1991) [11] o aquecimento rápido do minério ocorre devido a presença da alta energia das micro-ondas onde as quais podem ser absorvidas em minerais que contêm alto teor de ferro. Por outro lado, a matriz com uma maior quantidade de ganga

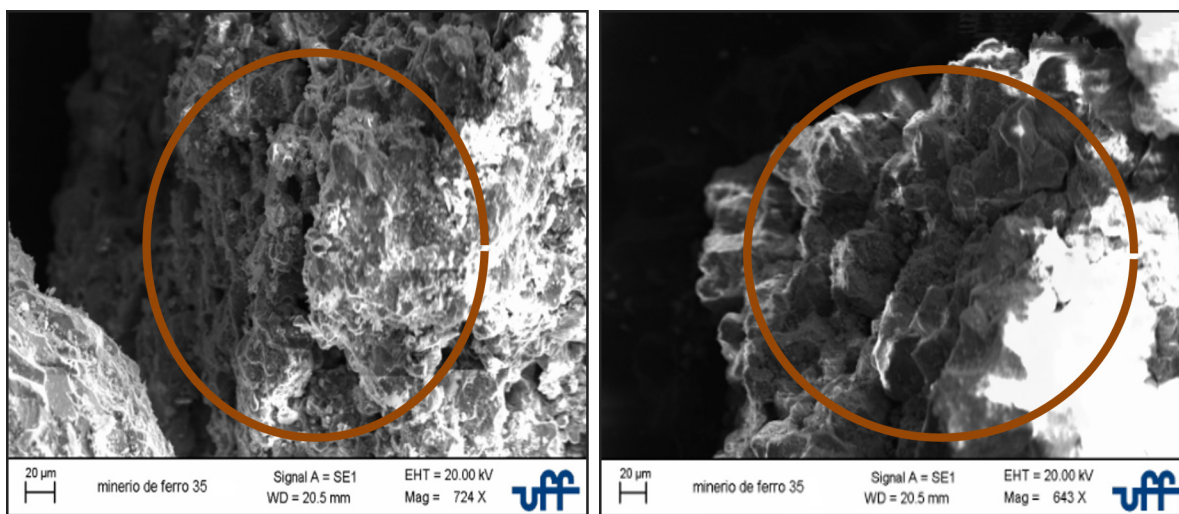


Figura 4. Micrografias do minério de ferro na fração granulométricas de 0,500 mm.

de difícil absorção de energia de micro-ondas pode gerar grandes gradientes térmicos que permitem que ocorra tensão na partícula. Este stress térmico provoca micro fractura ao longo das fronteiras dos grãos minerais, como resultado, uma amostra de minério de ferro torna-se mais favorável para a moagem. Kingman et al. [12] demonstraram que a fratura em amostras de minério de ferro causada pelo tratamento com micro-ondas é uma função da força do campo elétrico. Simulações numéricas de aquecimento das amostras contendo pirita demonstrando que o aquecimento rápido ocorre com o contato de micro-ondas em uma matriz transparente e mostrou que a amostra foi fraturada devido a gradientes de temperatura através das fronteiras de grão. Também foi sugerido que a fratura foi causada por fases minerais que respondem muito rapidamente e aqueceu-se numa matriz transparente de micro-ondas. Este estudo confirmou que o acúmulo de energia desempenha um papel importante nas fraturas e, portanto, espera-se que a maior eficiência de lixiviação ácida poderia ser esperada. Indo de encontro com tal afirmação Silva [13] constatou que 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. Tal confirmação foi observada segundo Silva [14] onde foi observado que as fraturas geradas através do choque térmico gerou um aumento significativo na superfície de contato entre o mineral e a solução lixiviante. Ainda segundo Silva et al. [15] a criação de microfraturamentos aumenta a superfície de contato para possíveis ações tanto bacterianas quanto da solução lixiviante, o que possibilitaria o aumento da eficiência da técnica de biolixiviação ou lixiviação para remoção do elemento fósforo.

4 CONCLUSÃO

Com o objetivo de estudar a etapa controladora do processo de lixiviação para remoção do elemento fósforo em partículas de minério de ferro, foi avaliada a etapa de

controle difusional em amostras de minério de ferro com e sem o pré-tratamento por choque termico em diferentes valores granulométricos. Sendo assim as seguintes conclusões foram desenvolvidas:

- Através dos valores obtidos pelos coeficientes de correlação foi possível concluir que para valores granulométricos superiores a 2,380mm o processo de remoção de fósforo foi controlado pela etapa de difusão do agente lixiviante. Todavia foi possível concluir que com a ocorrência do pré tratamento nas partículas de mesmo valor granulométrico ocorre igualdade na tendencia ao controle observado sendo os controles difusionais e químicos responsáveis pela remoção do elemento fósforo das partículas de minério de ferro.
- Concluiu-se também que para todas as partículas avaliadas ocorreu uma diminuição da tendencia ao controle difusional em valores granulométricos abaixo de 2,380 mm sendo tal propriedade acentuada com a aplicação do pré tratamento utilizando energia de microondas.
- Tal ocorrência enfatiza a importância do pré-tratamento do minério de ferro com a energia de micro-ondas onde devido à mudança da etapa controladora em partículas maiores pode ocorrer o aumento na taxa de remoção do elemento fósforo em todos os tamanhos granulométricos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e Faperj. Agradecem também à equipe do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM RJ) pelo desenvolvimento dos ensaios e análises químicas.

REFERÊNCIAS

- 1 Vieira CB, Rosière AC, Pena EQ, Seshadri VS, Assis PS. Avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: uma análise crítica. *Revista Escola de Minas*. 2003;56(2):40-42.
- 2 Couto MLF, Costa GM, Carioca AC, Dutra FC. Formas de ocorrência de alumínio e fósforo em minérios de ferro. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2010;6(4):206-209.
- 3 Yong-Shi J, Yong-bin Y, Qian L, Guang-hui G, Yu-feng F. Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching. Changsha: Central South University; 2006.
- 4 Damasceno CE. Disponibilidade, suprimento e demanda de minérios para metalurgia. Rio de Janeiro: CETEM/MCT; 2007. 145 p. (Série Estudos e Documentos, 1).
- 5 Forssberg R, Asolfsson G. Dephosphorisation of high-phosphorus iron ores by means of acid leaching. *China: Erzmetal*; 1981, p 316-322.
- 6 Levenspiel O. *Chemical reaction engineering*. New York: John Wiley & Sons; 1999. 664 p.

- 7 Peelamedu RD, Roy R, Agrawal D. Anisothermal reaction synthesis of garnets, ferrites, and spinels in microwave field. *Materials Research Bulletin*. 2001;36:2723-2739.
- 8 Haque KE. Microwave energy for mineral treatment processes a brief review. *International Journal of Mineral Processing*. 1999;57:1-24.
- 9 Haque KE. Microwave energy for mineral treatment processes a brief review. Ottawa: CANMET; 1998. p. 1-22.
- 10 Dukino R. Phosphorus in hamersley range iron ore. Melbourne: BHP Billiton; 1997. p. 1-20. (BHP Internal Report).
- 11 Walkiewicz JW, McGill SL, Moyer LA. Improved grindability of iron ores using microwave energy. In: *Proceedings of the Materials Research Society Symposium. Microwave Processes Materials*; data de realização do evento; local de realização do evento. Local de publicação: Editora; 1988. v. 124, p. 297-302.
- 12 Kingman SW, Jackson K, Bradshaw NA, Rowson R. Understanding microwave assisted breakage. Birmingham: University of Birmingham; 2004.
- 13 Silva LM, Nascimento M, Merma AG, Torem ML, Castro JA. A 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. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*. 2015;25:1-80.
- 14 Silva LM, Nascimento M, Castro JA, Mota IO. Avaliação da utilização da energia de micro-ondas para processo de remoção do teor de fósforo contido no minério de ferro. *Revista Holos*. 2014;3:245-255.
- 15 Silva LM, Castro JA, Nascimento M. Avaliação da rota bio-termo-hidrometalúrgica para a redução do teor de fósforo no minério de ferro [tese de doutorado]. Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense; 2015. 170 p.

Recebido em: 9 Jun. 2015

Aceito em: 4 Mar. 2016