

**APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL SIMPLES NA
USTULAÇÃO SALINA DE UM CONCENTRADO VANADÍFERO**

E.M. Alcântara (1)
T. Ogasawara (2)
F.T. da Silva (2)

RESUMO

Um planejamento fatorial foi empregado para definir os experimentos a serem realizados no estudo da ustulação salina de um concentrado vanadífero obtido a partir do minério de Campo Alegre de Lourdes (Ba). Os resultados experimentais não revelaram a existência de interações significativas entre as variáveis operacionais, dentro dos seus níveis considerados no estudo.

ABSTRACT

A factorial design was employed in order to define the experiments to be carried out focusing salt roasting study of a vanadiferous concentrate obtained from Campo Alegre de Lourdes (Ba) are. The experimental results did not show the existence of significative interactions among the variables of the process within the levels considered in this study.

- (1)** MSc. Engenheiro Químico, Pesquisador do Centro de Materiais Refratários da Fundação de Tecnologia Industrial.
- (2)** DSc. Engenheiro Metalúrgico, Professor adjunto da COPPE/UFRJ.

1. Introdução

O vanádio ocorre na crosta terrestre num teor aproximado de 140 ppm, sendo conhecidos mais de 65 espécies minerais portadoras do elemento. Entre as diversas fontes de vanádio, as magnetitas titaníferas destacam-se por suas imensas reservas, fácil processamento, e possível recuperação de outros produtos, tais como ferro e titânio^[1].

O vanádio proveniente de magnetitas titaníferas, mesmo sendo de maior valor econômico, é um subproduto das grandes usinas produtoras de aço no norte da Europa e África do Sul^[2]. Industrialmente sua extração ocorre através da ustulação salina, sob condições oxidantes, e lixiviação em água quente do concentrado mineral de vanádio ou escória rica deste elemento, oriundo da produção de aço^[2-3]. A massa ustulada é então lixiviada com água a 80°C, dando origem a uma solução contendo vanadatos solúveis, do qual é precipitado em forma de vanadatos de amônio pela adição conjunta de ácido sulfúrico e cloreto de amônio. Este precipitado, é então calcinado, para dar origem ao pentóxido de vanádio (V_2O_5) de elevada pureza.

O Brasil, possui grandes depósitos de minérios de Fe-Ti-V, localizados na Bahia e em Pernambuco. Entre os quais, mesmo ainda insuficiente conhecido, o de Campo Alegre de Lourdes - Ba, com teor aproximado da ordem de 0,7% em V_2O_5 . Segundo Cassa et alii^[4], o principal interesse econômico no aproveitamento integral deste minério, situado ao norte baiano, a 800 km de Salvador, não é apenas o desenvolvimento regional, ou aplicabilidade industrial de seus produtos, mas sim o fato de que o depósito contém reservas indicadas da ordem de 200 milhões de toneladas de minério,

o que possivelmente o torna a maior ocorrência de vanádio no mundo, num só depósito.

Neste âmbito, o presente trabalho visa especificamente uma avaliação, com bases estatísticas em planejamento fatorial a dois níveis, das possíveis interações entre as variáveis tempo, concentração de sal (cloreto de sódio ou carbonato de sódio) e temperatura do processo de ustulação salina (com vazão de ar mantida entre $0,2-0,3 \text{ l.m}^{-1}$), utilizando como matéria-prima um concentrado vanádífero (-100+150 malhas tyler) obtido segundo a rota descrita por Alcântara et alii^[5].

2. Materiais e Métodos

O concentrado vanádífero com granulometria -100+150 malhas tyler, utilizado ao longo dos experimentos apresenta a seguinte composição química parcial mostrada na tabela I.

TABELA I - Composição química do concentrado (-100+150 malhas tyler)

Espécie	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅
Concentração %	75,36	11,9	0,89	3,27	0,09	0,24	4,32	0,69

Os ensaios de ustulação salina do concentrado, foram realizados utilizando sais de sódio (carbonato de sódio (Na₂CO₃) ou cloreto de sódio (NaCl), de pureza analítica (P.A.).

No caso do reagente ser carbonato de sódio, as amostras entre 2 a 2,5g contendo minério e sal foram misturadas com 10 a 12% de água destilada e aglomerada em forma de pelotas de cerca de

10 mm de diâmetro e secadas em estufa a 105°C durante 120 min., adquirindo-se uma boa consistência. No caso do reagente ser o cloreto de sódio, o procedimento foi análogo, porém eliminando-se a etapa de aglomeração e introduzindo-se uma etapa de desagregação em gral, para que a mistura pudesse ser submetida à ustulação salina em forma de pó.

As amostras ustuladas são desagregadas em gral (precedido por uma operação de quebra em almofariz, no caso das pelotas) e lixiviadas com água a 80°C, com agitação mecânica, num reator fechado (com capacidade de 200 ml) nas seguintes condições préfixadas:

- tempo de lixiviação : 120 min.
- agitação mecânica : 250 rpm
- razão sólido/líquido: 0,02 a 0,03
- temperatura da água : 80°C

Para o caso específico do presente trabalho, a resposta dos experimentos é dada em porcentagem de V_2O_5 extraído na lixiviação com água quente dos ustulados salinos. Portanto, a partir de testes preliminares e revisão bibliográfica^[5], os experimentos foram organizados segundo um planejamento fatorial a dois níveis, aplicado a três variáveis (concentração de sal, temperatura e tempo), e com duplicações no ponto central do fatorial, visando estimar o erro experimental^[6-7].

É apresentado na tabela II, os valores das variáveis nos seus respectivos níveis, para cada tipo de sal utilizado ao longo dos ensaios de ustulação salina.

Cabe ressaltar que a ordem dos experimentos foi aleatória, através de um sorteio, eliminando erros chamados "sistemati

cos⁶ |.**TABELA II** - Variáveis e níveis empregados no planejamento fatorial

Tipo de sal	Códigos	A (°C)	B (min)	C (%)
Na ₂ CO ₃	Ponto central (o)	1100	120	6
	Nível máximo (+)	1200	180	8
	Nível mínimo (-)	1000	60	4
NaCl	Ponto central (o)	900	120	6
	Nível máximo (+)	1000	180	8
	Nível mínimo (-)	800	60	4

Assim, o efeito de uma variável na resposta poderá ser avaliado pela expressão (II.1):

$$E_x = \frac{\sum R_{(+)} - \sum R_{(-)}}{N/2} \quad (\text{II.1})$$

onde, E_x é o efeito da variável ou interação "x" sobre a resposta.

$R_{(+)}$ é a resposta dos testes quando a variável ou interação "x" se encontra no seu nível superior.

$R_{(-)}$ é a resposta dos testes quando a variável ou interação "x" se encontra no seu nível inferior.

N é o número de testes programados.

A estimativa do erro experimental "s", pode ser calculada através da replicação no ponto central do planejamento fatorial, utilizando a expressão (II.2)

$$s = \frac{\sqrt{\sum (R_o - \bar{R}_o)^2}}{n/2} \quad (\text{II.2})$$

onde, s é o desvio padrão

R_o é cada resposta no ponto central do experimento.

\bar{R}_o é a média das respostas no ponto central do experimento.

n é o número de replicações feitas (no caso deste trabalho n=8).

Deste modo a significância estatística de cada efeito pode ser obtida pelo teste "t" de student^[6], usando a seguinte relação (II.3)

$$t_x = \frac{E_x}{s} \quad (\text{II.3})$$

onde, t_x é a significância do efeito da variável ou interação "x".

3. Discussão dos Resultados

Os resultados experimentais obtidos da ustulação com carbonato de sódio e cloreto de sódio, tendo como resposta a percentagem de V_2O_5 extraído na lixiviação com água a 80°C , estão organizados nas tabelas III.1 e III.2, respectivamente, onde juntamente encontra-se a análise estatística dos resultados através das estimativas dos efeitos, valores de "t" (calculado) e nível de significância de cada variável e interações.

Nota-se que dentro dos níveis estabelecidos no estudo da ustulação com carbonato de sódio, o aumento do tempo e concentração de sal (Na_2CO_3) apresentaram efeitos significativos positivos no sentido de aumentar a extração do V_2O_5 .

O mesmo raciocínio pode ser concluído para a ustulação com cloreto de sódio, a respeito das variáveis tempo e concentração de sal (NaCl). No entanto, a temperatura apresentou um efeito significativo negativo no sentido de diminuir a extração de V_2O_5 , possivelmente sendo explicado pela alta taxa de volatilização do NaCl em temperaturas elevadas (1000°C)^[8], não permitindo um melhor contato entre o reagente salino e a amostra.

Segundo alguns autores^[5], o efeito do tempo de ustula

TABELA III.1 - Tabela de Sinais do Plano Fatorial e Cálculo dos Efeitos das Variáveis Estudadas na Ustulação com Na_2CO_3 (a resposta é indicada pela porcentagem de V_2O_5 extraído no licor após lixiviação com água a 80°C).

Código de Tratamento	Experiência nº	Média	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	% V_2O_5 Extraído
l	4	+	-	-	-	+	+	+	-	65,81
a	9	+	+	-	-	-	-	+	+	69,6
b	11	+	-	+	-	-	+	-	+	79,43
ab	6	+	+	+	-	+	-	-	-	82,6
c	5	+	-	-	+	+	-	-	+	81,25
ac	8	+	+	-	+	-	+	-	-	67,44
bc	10	+	-	+	+	-	-	+	-	88,09
abc	2	+	+	+	+	+	+	+	+	99,9
ponto central	(1;3;9)									(84,67; 89,68; 87,27)
Efeito \Rightarrow		$\bar{R}=79,26$ (Média)	1,24	16,48	9,81	6,25	-2,24	3,17	6,50	-
$t_{\text{Calculado}} \Rightarrow$		-	0,49	6,59	3,92	2,5	-0,89	1,26	2,62	-
S = Significativo		-	NS	S	S	NS	NS	NS	NS	-
NS = Não Significativo										

OBSERVAÇÕES: A = Temperatura ($^\circ\text{C}$)
 B = Tempo (min.)
 C = Concentração de sal(%)

Ponto Central: $\bar{y} = 87,2\%$
 $s = 0,025$
 Tabela t-Student: $t_{3}^{0,95} = 3,18$

TABELA III.2 - Tabela de Sinais de Plano Fatorial e Cálculo dos Efeitos das Variáveis Estudadas na Ustulação com NaCl (a resposta é indicada pela porcentagem de V_2O_5 extraído no licor após lixiviação com água 80°C).

Código de Tratamento	Experiência nº	Média	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	% V_2O_5 Extraído
1	4	+	-	-	-	+	+	+	-	63,36
a	9	+	+	-	-	-	-	+	+	57,33
b	11	+	-	+	-	-	+	-	+	72,24
ab	6	+	+	+	-	+	-	-	-	54,34
c	5	+	-	-	+	+	-	-	+	73,5
ac	8	+	+	-	+	-	+	-	-	70,0
bc	10	+	-	+	+	-	-	+	-	81,95
abc	2	+	+	+	+	+	+	+	+	82,72
ponto central	(1;3;9)									(78,76; 80,95; 82,72)
Efeito =>		$\bar{R}=69,34\%$ (Média)	-6,82	6,6	15,06	-2,06	5,14	3,65	3,87	-
t Calculado ->			-3,44	3,33	7,6	-1,04	2,59	1,84	1,95	-
S = Significativo NS = Não Significativo			-	S	S	S	NS	NS	NS	NS

OBSERVAÇÕES: A = Temperatura (°C)
B = Tempo (min.)
C = Concentração de sal (%)

Ponto Central: $\bar{y} = 80,81\%$
 $s = 0,0198$

Tabela t-Student: $t_3^{0,95} = 3,18$

ção sobre a extração do vanádio na lixiviação, necessita de um tempo máximo, cerca de 180 min., sendo que após este limite a recuperação decresce, devido a reação de formação dos silicatos e/ou aluminatos de sódio insolúveis, incorporando o vanádio dentro de sua estrutura cristalina.

O teor de sal, estequiometricamente necessário à ustulação do concentrado, é da ordem de 0,5% em peso na mistura, para garantir que todo o vanádio presente no concentrado passe para a forma de vanadatos de sódio solúveis. Neste sentido, os resultados mostram ser necessário utilizar cerca de 8% de sal (NaCl ou Na_2CO_3) na mistura, a fim de obter-se a máxima extração nas condições em que procedem os ensaios experimentais.

Os resultados experimentais não revelaram interações significativas entre as variáveis do processo de ustulação, tanto para o carbonato de sódio quanto para o cloreto de sódio. Portanto segundo^[7], a relação entre os fatores significativos e a porcentagem de recuperação de vanádio, pode ser expressa através de uma equação do primeiro grau, do tipo:

$$R = b_0 + b_1 A + b_2 B + b_3 C \quad (\text{III.1})$$

onde, R → resposta em porcentagem de V_2O_5 extraído.

b_0 → média dos valores de R.

b_1 , b_2 e b_3 → efeitos de cada variável multiplicado por 2.

A, B, C → sinais dos níveis (-1), para o nível mínimo; (+1), para o nível máximo) no respectivo tratamento.

Portanto, as seguintes equações matemáticas foram obtidas para representar o processo de ustulação, tendo como resposta a extração de vanádio no licor da lixiviação (R).

a) ustulação utilizando Na_2CO_3 :

$$R = 79,26 + 13,18B + 7,84C \quad (\text{III.2})$$

b) ustulação utilizando NaCl :

$$R = 69,34 - 6,88A + 6,66B + 15,2C \quad (\text{III.3})$$

Para efeito de adequação das equações, foram realizados os testes qui-quadrado, onde $\Sigma(\text{Robs}-\text{Rcalc})^2/\text{Rcalc}$ mostrou ser menor que 14,07 para sete graus de liberdade, com 95% de confiança para ambas equações.

4. Conclusão

De fato os resultados estão concordantes quanto aos índices de extração de vanádio em relação àqueles encontrados na literatura⁵⁻⁸⁻⁹.

Uma posterior otimização do processo de ustulação salina poderá ser realizado, utilizando o método do passo ascendente⁷, visto que não há interações significativas entre as variações estudadas.

O presente estudo demonstra a utilidade desta técnica estatística no sentido de organizar os resultados e representar matematicamente o processo de ustulação.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à COPPE-UFRJ, CNPq, CAPES e FINEP pelo suporte financeiro.

Referência Bibliográfica

1. GUPTA, C.K. Extractive Metallurgy of Niobium, Tantalum, and Vanadium. International Metals Reviews, 29, (6):405-444, 1984.
2. WILLIE, R.J.M. Rautaruuki - A Major Force in World Vanadium, Supplies is Still Expanding. World Mining: 44-48, Mar. 1978.
3. HUKKANAW, E. & LIWDHOLM, T.L. Mustavaara Mine Doubles Finns Vanadium Production. World Mining: 46-49, Jul. 1979.
4. CASSA, J.C.S.; OGASAWARA, T.; SILVA, F.T.; CUÉLLAR, O.D. Avaliação das Alternativas de Aproveitamento do Minério de Ferro-Titânio-Vanádio de Campo Alegre de Lourdes (Bahia-Brasil). In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometallurgia, 12., Rio de Janeiro, Maio, 1987. v.2, p.49-71.
5. ALCANTARA, E.M. et alii. Extração de Vanádio a partir do Minério de Fe-Ti-V de Campo Alegre de Lourdes (Ba) Através Redução Parcial/Concentração Magnética/Ustulação Salina/Lixiviação em Água Quente. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometallurgia, 13., São Paulo, 26-29, Set. 1988. p.837-851.
6. BOX, G.E.P.; CONNOR, L.R.; COUSINS, W.R.; DAVIES, O.L.; SWORTH, F.R.; SILLITTO, G.P. The Design and Analysis of Industrial Experimenters. Ed. by Davies. P.L. London, Olivier and Boyd, 1967.
7. JAKKIWAR, M.S.; TUPKARY, R.H.; DOKRAS, V.M. Studies on Salt Roasting of Vanadiferous Titanomagnetite Optimization by Factorial Design Methods. Transaction of the Indian Institute of Metals, 33(5): 348-353, Oct. 1980.
8. GABRA, G. & MALINSKY, J. A comparative Study of the Extraction of Vanadium from Titaniferous Magnetite and Slag. In: SOHN, H.Y. et alii ed. Extractive Metallurgy. Chicago, Illinois, Metallurgical Society of A.I.M.E, 1981, p.167-187.
9. PHILLIPS, W.A.; BITTENCOURT, J.R.O. Extração de Vanádio do Minério Superficial de Campo Alegre de Lourdes por Calcinação com sal de sódio. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, 5., Salvador, Novembro, 1978.