

AValiação DA UTILIZAÇÃO DA ENERGIA DE MICRO-ONDAS NA REDUÇÃO DO TEOR DE FÓSFORO CONTIDO NO MINÉRIO DE FERRO

SILVA, L.M.¹, BUBNOFF, D.V.², NASCIMENTO, M.³, CASTRO, J.A.⁴

¹Universidade Federal Fluminense. leonardouffsilva@gmail.com

²Universidade Federal Fluminense. dimitry@metal.eeimvr.uff.br

³Centro de Tecnologia Mineral. marisa@cetem.gov.br

⁴Universidade Federal Fluminense. adilson@metal.eeimvr.uff.br

RESUMO

O elemento fósforo quando encontrado nos aços em teores acima de 0,04% torna-se nocivo à qualidade do aço. Uma alternativa viável para minimizar os efeitos do fósforo nos processos de obtenção do aço é o pré-tratamento das frações do minério de alto fósforo logo no seu beneficiamento. O processo de lixiviação ácida é considerado o processo mais econômico para a reação de desfosforação do minério de ferro, todavia dependendo da forma com que o elemento fósforo esteja contido no minério de ferro o mesmo dependerá da adição de energia adicional para sua liberação. O presente trabalho objetiva-se estudar o efeito da energia de micro-ondas na redução do teor de fósforo contido no minério de ferro. Através do processo de difração de Raios-X utilizando o método de Rietveld foi possível demonstrar a composição mineralógica da amostra de minério de ferro e através do software Thermocalc® foi possível identificar a forma estrutural que se encontra o elemento fósforo no minério de ferro. Pelo método estatístico de delineamento composto central rotacional foi possível identificar as melhores condições de utilização da energia de micro-ondas para redução do teor do elemento fósforo e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível analisar a estrutura do minério após seu tratamento com energia de microondas.

PALAVRAS-CHAVE: redução de fósforo; minério de ferro; lixiviação; micro-ondas.

ABSTRACT

The phosphorus element when found in steels at levels above 0.04% becomes detrimental to steel quality. A viable alternative to minimize the effect of phosphorus in the process of obtaining the steel is the pre-treatment of high phosphorus ore fractions during its processing. The process of acid leaching is considered the most economical process for the reaction of dephosphorization iron ore, however regarding on the element phosphorus is contained in the iron ore it will depend on the sum of additional energy for their release. This work aimed to study the effect of microwave energy on reducing the amount of phosphorus contained in iron ore. Through the X-ray diffraction process using the Rietveld method has been possible to demonstrate the mineralogical composition of the iron ore sample and through software Thermocalc® was possible to identify the structural form of the element phosphorus in iron ore. Statistical method allows us to identify the best conditions for the use of microwave energy to reduce the phosphorus, then by the method of scanning electron microscopy (SEM) was possible to analyze the structure of the ore subsequent treatment with microwave energy.

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

1. INTRODUÇÃO

O minério de ferro é o recurso mineral metálico extraído em maior volume da crosta da Terra. Porém o fósforo é um dos principais elementos prejudiciais à siderurgia, e afeta a qualidade dos produtos de ferro e de aço. O teor do fósforo na composição do aço deve ser menor que 0,05% sendo que no Brasil e em vários locais do mundo são encontradas grandes quantidades de jazidas de minério de ferro com teores acima de 0,1% ocorrendo à desvalorização do minério devido o alto custo decorrente do processamento de redução do teor de fósforo durante o processo de produção do aço. Sendo assim torna-se imprescindível a redução do teor de fósforo presente no minério de ferro antes de seu processamento. O método de remoção de fósforo a partir de minérios de ferro envolve processo de fundição, separação física e lixiviação química sendo constatada a lixiviação química em meio ácido a forma mais viável de redução do teor do elemento fósforo no minério de ferro.

Geralmente em depósitos minerais o fosfato primário é a apatita e mais raramente fosfatos de terras raras (monazita e rhabdofânio). Através do processo de intemperismo ocorre a migração do elemento fósforo ocasionando a formação de outros fosfatos nos materiais lateríticos como fosfatos da série da crandallita sendo facilmente removido através do processo de lixiviação química em meio ácido. Todavia o elemento fósforo no minério de ferro pode também existir ligado à molécula de goetita, $\text{FeO}(\text{OH})$, na forma de solução sólida (GRAHAM, 1973). 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 posteriormente ao incremento de energia.

Segundo Haque 1998 foi observado nos minerais presentes no minério de ferro a ocorrência de diferentes taxas de aquecimento em microondas causando tensões térmicas e fraturas nas partículas de minério de ferro. Este trabalho pretende demonstrar e avaliar os efeitos do aquecimento do minério de ferro, através da energia de micro-ondas, sobre a remoção do fósforo em minério de ferro.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Equipamentos, Materiais e Métodos

2.1.1. Análise da amostra

As amostras de minério de ferro são originárias da região do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, Brasil. Todas as amostras foram esmagadas e trituradas, gerando tamanhos granulométricos de 28, 35, 48 e 200 micrômetros. A análise química foi realizada utilizando o método de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado realizado no Centro de Tecnologia Mineral, Brasil, onde o qual indicou o teor de fósforo na amostra de minério sendo de 346mg/kg o que corresponde a 0,0346%. O padrão de difração de raios-X da amostra de minério é apresentado na Fig. 1, e indica que o minério é composto principalmente de caulinita 4,64%, gibbsita 3,18%, goethita 7,25%, hematita 72,89% e quartzo 12,05% como mostrado na Tabela 2. A ausência de compostos fosfatados aluminosos indica que o fósforo ocorre na estrutura da goethita formando um complexo estável. Na Figura I é demonstrado o espectro por difração de Raios x da amostra de minério de ferro.

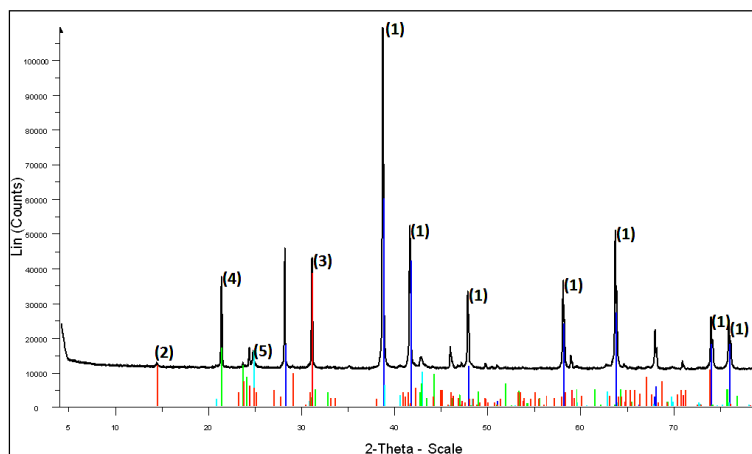


Figura 1. Difração padrão de Raios - X da amostra de minério de ferro.

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

MINERAL	FRAÇÃO MÁSSICA, %
HEMATITA (Fe ₂ O ₃) (1)	72,89
CAULINITA [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

2.1.2. Análise Fatorial do Pré-Tratamento do Minério de Ferro Utilizando Energia de Microondas

Neste trabalho foi utilizado para o processo de aquecimento do minério através da energia de micro-ondas um forno convencional onde o qual possui 800w de potencia e 2450MHz de frequência. 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 (KRUG, 2004). O aquecimento devido a este processo depende do tempo de relaxação da amostra, o qual é definido como o tempo necessário para ordenar totalmente e desordenar 63% da amostra (KRUG, 2004).

Para análise das interações no minério de ferro foram analisadas diferentes variáveis sendo: Tempo; Tamanho granulométrico e Massa. Para orientação das análises das variáveis foi escolhido o planejamento experimental para 3 variáveis independentes.

Naturalmente num experimento tão pequeno quanto este pode ser mais adequado, em termos de estimação do resíduo, repetir-se ensaios nos quatros pontos fatoriais. No entanto ensaios no ponto central podem fornecer informações úteis sobre o comportamento das respostas entre os níveis inicialmente atribuídos aos fatores podendo também evidenciar a qualidade da repetitibilidade do processo. Deve-se portanto repetir ensaios nos pontos fatoriais e realizar alguns ensaios no ponto central (RODRIGUES, M.I, ANTONIO, F.I, 2005). Sendo assim, foi realizado um fatorial completo 2^3 , incluindo 6 pontos axiais e 6 repetições no ponto central, totalizando 20 ensaios. A Tabela II apresenta os valores utilizados no planejamento e na Tabela 3 apresenta a variável resposta temperatura.

Tabela II. Níveis utilizados no planejamento fatorial.

Variáveis	-1,68	-1	0	1	+1,68
Granulometria média(μm)	-200*	200*	48*	35*	28*
Massa (g)	5	10	25	50	75
Tempo (min)	2	4	6	8	10

Tabela III. Planejamento fatorial e variável resposta.

Ensaio	Granulometria média	Tempo (min)	Massa (g)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	-1	-1	-1	202,2
2	+1	-1	-1	211,8
3	-1	+1	-1	205,4
4	+1	+1	-1	344,8
5	-1	-1	+1	379,6
6	+1	-1	+1	637,9
7	-1	+1	+1	969,6
8	+1	+1	+1	1152,4
9	-1,68	0	0	408,0
10	+1,68	0	0	1038,9
11	0	-1,68	0	319,7
12	0	+1,68	0	986,2
13	0	0	-1,68	353,1
14	0	0	+1,68	1050,5
15	0	0	0	673,2
16	0	0	0	691,1
17	0	0	0	581,0
18	0	0	0	643,4
19	0	0	0	778,0
20	0	0	0	801,1

* Para efeito de análise no software estatística e entendimento do gráfico formado foram convertidos os valores granulométricos: -200 em -168 ; 200 em -100; 48 em 0; 35 em 100 e 28 em 168.

2.1.3. Registro de temperatura nas amostras de minero de ferro.

Para registro das temperaturas das amostras de minério de ferro foi utilizada a câmera infravermelha modelo Flir systems T200 de alta precisão térmica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ocorrência do Fósforo no Minério de Ferro

Várias teorias têm sido propostas para explicar a existência de fósforo em goethita. No entanto, nenhuma foi capaz de explicar a desfosforização por lixiviação da goetita. Graham, 1973 propôs que fósforo elementar existia em solução sólida com goethita. Dukino, 1997 contestou esta teoria com base no fato da solução sólida intersticial existir apenas se houver a substituição do cátion por outro de tamanho similar ou menor do que o cátion ligado em sua rede e devendo ainda possuir a mesma carga. O tamanho e a valência do fósforo não são adequados para a sua existência em

estudos, foram utilizadas altas concentrações ácidas, todavia ocorreram baixas extrações de fósforo. A calcinação do minério de ferro causa desidratação da goetita para hematita, liberando o fósforo em solução como um composto solúvel em ácido. (GRAHAM, 1973).

3.2. Pré-Tratamento do Minério de Ferro Utilizando Energia de Microondas

É observado através da Tabela III um rápido aumento de temperatura ocasionada na amostra de minério de ferro. Tal aumento é ocasionado pelo fato da Hematita conter propriedades ferromagnética possuindo assim forte interação com o campo magnético formado pelas microondas. O trabalho realizado por Roy e Agrawal (2001) 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 (1999) 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, 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.

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. (OLIVEIRA, 2005) Na Figura 4 são apresentadas micrografias de minério de ferro de diferentes frações granulométricas.

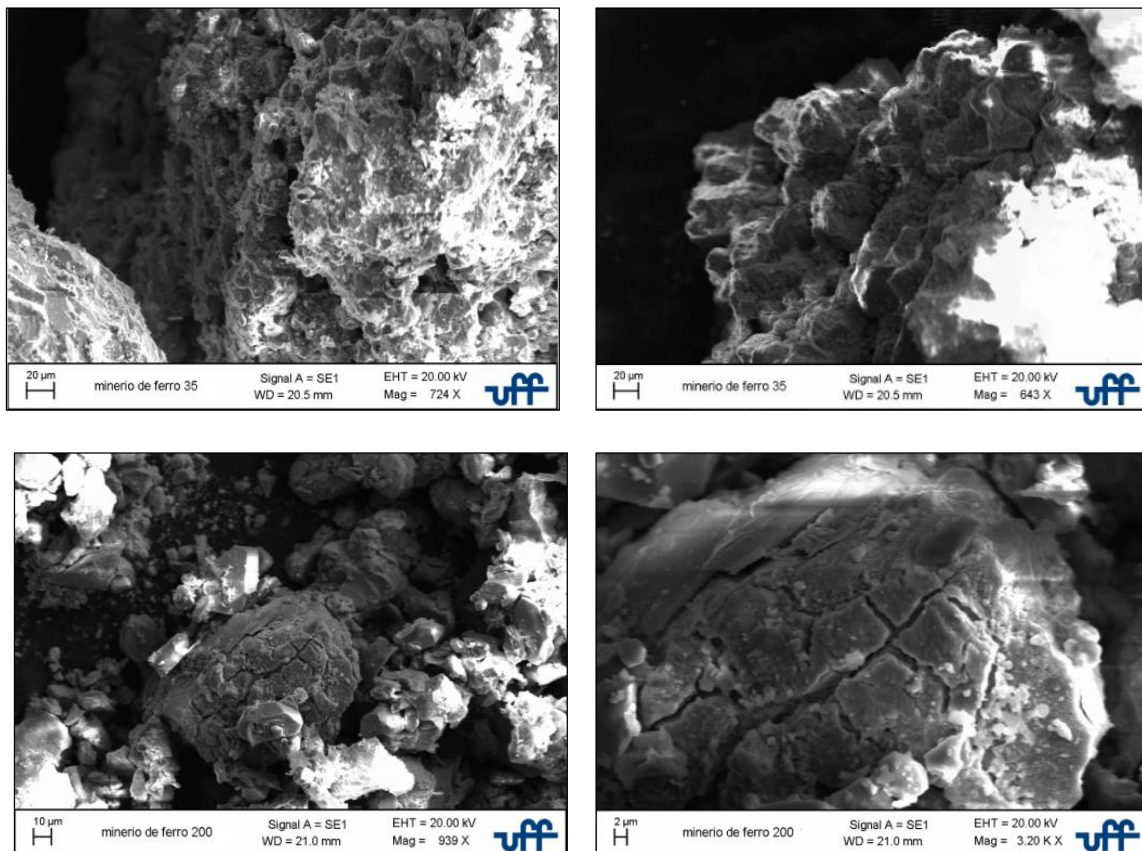


Figura 4. Micrografias do minério de ferro em 35 e 200µm.

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. O aumento

da temperatura do minério de ferro em contato com a energia de microondas é demonstrada na Figura 5.

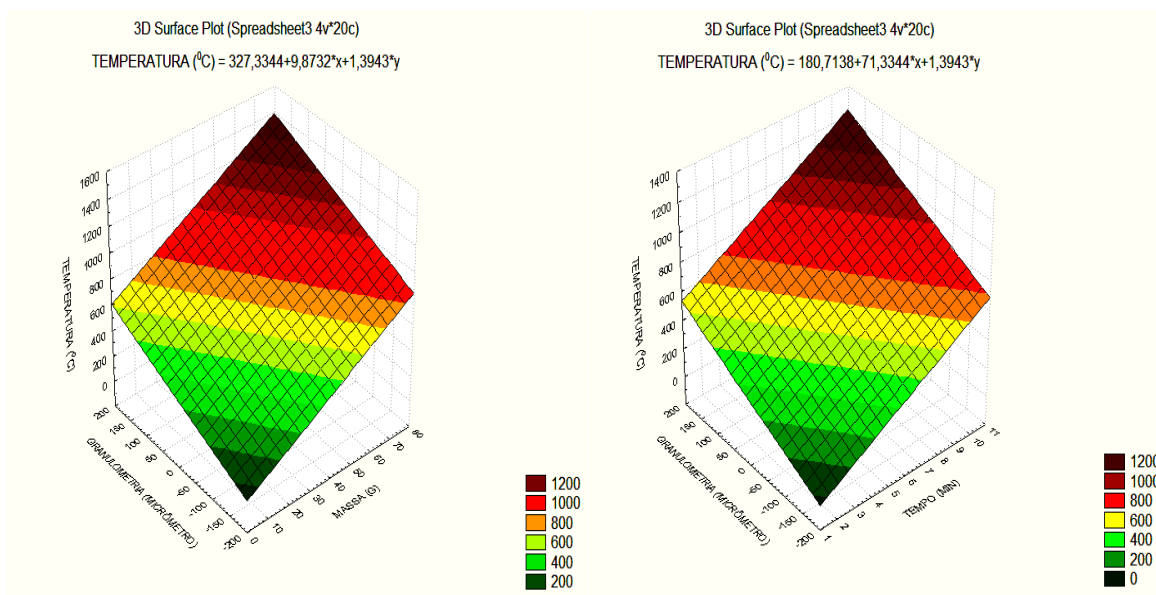


Figura 5. Aumento de temperatura do minério de ferro em função do aumento de massa e granulometria e tempo.

Através da Figura 5 foi demonstrado que o aquecimento rápido do minério de ferro ocorreu em função do aumento do tamanho granulométrico e da massa de minério de ferro em contato com micro-ondas. Grandes tamanhos granulométricos possuem grandes concentrações de magnetita e caulinita, todavia tendo em vista a alta interação das moléculas de magnetita onde as quais geram um efeito de alinhamento em relação ao campo magnético gerado pelas micro-ondas e o efeito de não interação gerado pela caulinita torna-se possível explicar o aquecimento por atrito na partícula de minério de ferro. Segundo Haque 1999. Foram realizados testes em magnetita, hematita, aluminossilicato e amostras de sílica sendo, a magnetita é hiperativa a hematita é ativa e a sílica é considerada inativa.

4. CONCLUSÕES

Com a finalidade de estudar a remoção de fósforo em minério de ferro na região do quadrilátero ferrífero, Brasil, e tendo também o propósito de analisar o efeito das micro-ondas no minério de ferro em diferentes condições as seguintes conclusões foram tiradas:

- O aquecimento rápido do minério de ferro ocorre em função do aumento do tamanho granulométrico e da massa de minério de ferro em contato com micro-ondas fato explicado pelo aumento da concentração de hematita onde a qual segue com o aumento de massa e granulometria;
- Com o aumento de temperatura e posterior resfriamento em água a temperatura ambiente ocorre fraturas nas partículas de minério de ferro em diferentes granulometrias onde a qual podem propiciam maiores quebras durante o processamento de moagem fazendo assim que as partículas de minério cheguem mais rapidamente a granulometrias inferiores;
- O processo de remoção do fósforo em minério de ferro complexado com a goetita será altamente favorecido devido ao aquecimento do minério de ferro onde o qual ocorrerá um rearranjo do complexo formado entre a goetita e o fósforo liberando assim o mesmo para a

solução lixiviante onde o mesmo devido fraturas geradas através do choque térmico terá um aumento significativo na superfície de contato entre o mineral e a solução lixiviante.

5. 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.

6. REFERÊNCIAS

BARBOUR, A.R. Distribution of phosphorus in iron ore deposit of Itabira, Minas Gerais, Brazil, *Economic Geology*, 1973, p. 11- 13.

DUKINO, R. Phosphorus in Hamersley Range iron ore, BHP Internal Report, USA, 1997

FORSSBERG R, ASOLFSSON G. Dephosphorisation of high-phosphorus iron ores by means of acid leaching. *Erzmetal*, p 316–322, 1981

GRAHAM, J. Phosphorus in iron ore from the Hamersley iron formations, *Proceedings of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, No. 246, p. 41-42. 1973.

HAQUE K.E. Microwave energy for mineral treatment processes a brief review *Int. J. Miner. Process.* 57 (1999) 1–24

HAQUE, K.E. Unpublished data. CANMET, 555 Booth St., Ottawa, ON, K1A 0G1, Canada, 1998.

KRUG, F.J, Métodos de Decomposição de Amostras. 5ª edição, São Paulo, V Workshop sobre Preparo de Amostras, 2004.

MORRIS, R.C., A pilot study of phosphorus distribution in parts of the Brockman iron formation, Hamersley Group Internal Report, 1973.

OLIVEIRA J.A.C Síntese de Hexaferrita de Bário Dopada com Cobalto-Titânio por Moagem Quimicamente Assistida Seguida de Calcinação Rio de Janeiro 2005

RODRIGUES, M.I, ANTONIO, F.I, planejamento de experimentos e otimização de processos, casa do pão editora 2005, 618p

RAMESH D. PEELAMEDU, RUSTUM ROY, DINESH AGRAWAL. Anisothermal Reaction Synthesis of Garnets, Ferrites, and Spinel in Microwave Field”. *Materials Research Bulletin*, 2001