

CARACTERIZAÇÃO DE FOSFATOS SECUNDÁRIOS PRESENTES EM MINÉRIO DE FERRO DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO/MG¹

Aline Pereira Leite Nunes²
Marcos Vinícius Ribeiro³
Paulo Roberto Gomes Brandão⁴
George Eduardo Sales Valadão⁵

Resumo

Este artigo apresenta uma caracterização de fosfatos secundários presentes em uma amostra de minério de ferro da Mina Jangada, Brumadinho/MG. A presença destas gangas pode inviabilizar a aplicação posterior do concentrado de minério de ferro na siderurgia, uma vez que o fósforo reduz a dureza do aço, principalmente o de alto carbono. As técnicas utilizadas para a caracterização foram ASE por metodologia BET, picnometria a gás, DRX, FRX, TG, FTIR e MEV-EDS. Os minerais wavellita, senegalita e turquesa foram os fosfatos identificados por DRX. A hematita, a magnetita e a goethita foram as fases majoritárias presentes na amostra, que apresentou 62% Fe, 1,28% SiO₂ e 0,82% P.

Palavras-chave: Minério de ferro; Fosfatos secundários; Caracterização.

CHARACTERIZATION OF SECONDARY PHOSPHATES OCCURRING IN IRON ORE FROM THE QUADRILÁTERO FERRÍFERO/MG

Abstract

This article presents a characterization of secondary phosphates occurring in a sample of iron ore from the Jangada Mine, Brumadinho, MG. The presence of these gangue minerals can make unviable the subsequent use of the iron ore concentrate in the steel industry, since the phosphorus reduces the hardness of steel, especially the high carbon one. The techniques used for characterization were SSA by the BET method, gas pycnometry, XRD, XRF, TG, FTIR and SEM-EDS. The minerals wavellite, turquoise and senegalite were the phosphates identified by XRD. Hematite, magnetite and goethite were the major phases present in the sample, which has 62% Fe, 1.28% SiO₂ and 0.82% P.

Key words: Iron ore; Secondary phosphates; Characterization.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Doutoranda, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Brasil.

³ Mestre em Eng. Metalúrgica e de Minas, EEUFMG, Professor Substituto, Depto. de Eng. Ambiental, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil.

⁴ Ph.D., Professor Emérito, Depto. de Engenharia de Minas, UFMG, Brasil.

⁵ Doutor, Prof. Associado, Depto. de Engenharia de Minas, UFMG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Nas gangas presentes nos minérios de ferro e em seus produtos de processamento, o fósforo é um elemento extremamente nocivo devido ao aumento da dureza, à diminuição da ductibilidade e à fragilidade a frio que confere aos aços, sobretudo aos aços duros de alto carbono.⁽¹⁾

A remoção do fósforo de minérios de ferro por processos de concentração convencionais, como flotação e separação magnética, tem sido eficaz para minérios cujo principal mineral de ganga é a apatita. A flotação aniônica reversa de apatitas com ácidos graxos e depressão dos óxidos de ferro com silicato de sódio após estágios de separação magnética, tem levado à produção de concentrados de ferro com reduzidos teores de fósforo.^(2,3)

Além dos métodos de separação física, processos hidrometalúrgicos como a lixiviação ácida podem ser aplicados para a redução do teor de fósforo, porém esses métodos normalmente apresentam custos elevados.^(4,5)

Vários estudos sobre a gênese e caracterização de minérios com alto teor de fósforo da região do Quadrilátero Ferrífero têm sido desenvolvidos há várias décadas.⁽⁶⁻¹¹⁾

Estes estudos indicaram que a fonte do fósforo nos minérios caracterizados está relacionada tanto a substituições deste elemento nas redes cristalinas de óxidos e hidróxidos de ferro quanto à presença de fosfatos secundários, sendo que a apatita raramente é encontrada como fonte de fósforo nestes minérios.

Quando a associação do fósforo com minérios de ferro é intrínseca à estrutura cristalina dos minerais de ferro, em especial na goethita, a separação do fósforo através de métodos físicos se torna impossível, uma vez que não seria alcançada a liberação necessária para a concentração. Porém, quando o fósforo total ou pelo menos parte dele for devida à presença de fosfatos secundários, os requisitos fundamentais de concentração de minérios poderão ser alcançados. Tais requisitos se referem à liberabilidade das fases constituintes do minério, à existência de propriedade diferenciadora e à separabilidade dinâmica.

Sendo assim, pode-se afirmar que o sucesso da aplicação de determinado método de concentração para redução dos teores de fósforo dependerá da forma de ocorrência deste elemento nos minérios.

Com o objetivo de iniciar um estudo de caracterização sobre os fosfatos secundários que ocorrem na mina Jangada, localizada no Quadrilátero Ferrífero, foram realizadas diversas análises em uma amostra de minério de uma frente de lavra desta mina. Não foi objetivo da pesquisa a caracterização da jazida como um todo, e sim apenas a caracterização dos fosfatos presentes na amostra para uma avaliação preliminar.

Este estudo juntamente com outras pesquisas mais detalhadas poderão indicar se é possível a separação destes fosfatos dos minerais de ferro, possibilitando o aproveitamento econômico de vários depósitos e minimizando o descarte de minérios no meio ambiente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção e Preparação da Amostra

A amostra utilizada neste estudo foi retirada de uma frente de lavra da mina Jangada, localizada a 30 km de Belo Horizonte no município de Brumadinho.

A amostra foi fragmentada primeiramente em um britador primário de mandíbulas. Da amostra global foram separados e reservados três fragmentos que conservaram alguns geodos com cristais claros e bem formados, que provavelmente seriam fosfatos. Os fragmentos reservados foram submetidos à raspagem dos cristais dos geodos com o objetivo de se concentrar essas fases para análises por DRX, MEV-EDS, FTIR e TG. Após a raspagem os três fragmentos foram reintegrados à amostra global e esta foi submetida a mais duas etapas de fragmentação, seguindo para homogeneização e quarteamento. Algumas alíquotas obtidas seguiram para um moinho de panela até se obter uma granulometria abaixo de 106 μ m para realização de análise quantitativa por FRX da amostra global.

2.2 Identificação de Fases por DRX e Análise Quantitativa por FRX

A amostra foi submetida a análises qualitativas por difratometria de raios X (DRX) no equipamento Philips PW 1710, utilizando radiação CuK α e cristal monocromador de grafita. As análises por fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas no espectrômetro PHILIPS PW 2400 e possibilitaram a determinação dos elementos químicos constituintes da amostra.

Caracterização morfológica e análise standardless por MEV-EDS

A amostra de minério de ferro foi examinada e fotografada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Jeol JSM 6360LV e analisadas no espectrômetro de raios X dispersivo em energia (EDS) Thermo Noran com software Quest. A composição química de partículas de microestruturas distintas foi analisada neste instrumento.

2.3 Espectrometria no Infravermelho

As análises de espectrometria no infravermelho foram executadas pela técnica de transmissão, com pastilhas de KBr em um espectrômetro Perkin-Elmer 1760-X (FTIR). Os espectros foram obtidos com a resolução de 2cm⁻¹ com média de 16 varreduras.

2.4 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram feitas no instrumento Shimadzu TGA-50 em atmosfera inerte de N₂, com razão de aquecimento de 10°C/min.

2.5 Determinação da Massa Específica e Área Superficial Específica

A massa específica foi determinada através de picnômetro de hélio, obtendo-se o valor de 4,13 g/cm³. As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando o analisador de área superficial Quantachrome Nova-1000, através de adsorção de gás N₂. A área superficial específica obtida foi de 8,58 m²/g.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na frente de lavra onde foram recolhidas as amostras de ROM para esta pesquisa, há o predomínio de hematita compacta, tratando-se de uma zona de alto teor. De fato, os resultados das análises químicas da Tabela 1 mostram o alto teor de ferro do minério, superior a 60%.

Tabela 1. Análise química por FRX

%Fe	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%P	%Mn	%CaO	%MgO	%TiO ₂	%PPC
61,92	1,28	3,30	0,82	0,024	0,039	0,068	0,060	3,12

Segundo Fernandes⁽¹²⁾, na mina Jangada corpos de minérios hematíticos compactos apresentam-se intercalados com minérios macios, com uma espessura máxima de 200 m e 1.000 m de extensão. Couto⁽¹⁰⁾ relata que a hematita fosforosa, devido à presença do mineral wavellita, e o itabirito goethítico rico são dois dos principais materiais ricos em ferro da mina, porém apresentam altos teores de fósforo. A goethita também é um mineral que aparece frequentemente neste horizonte. Os fragmentos obtidos após a britagem primária apresentavam mineralizações distintas (supostamente fosfatos) em geodos presentes no fragmento. Algumas partes apresentavam brilho adamantino e aspecto maciço, características essas típicas da goethita. O resultado da análise por DRX dos cristais raspados pode se observado na Figura 1.

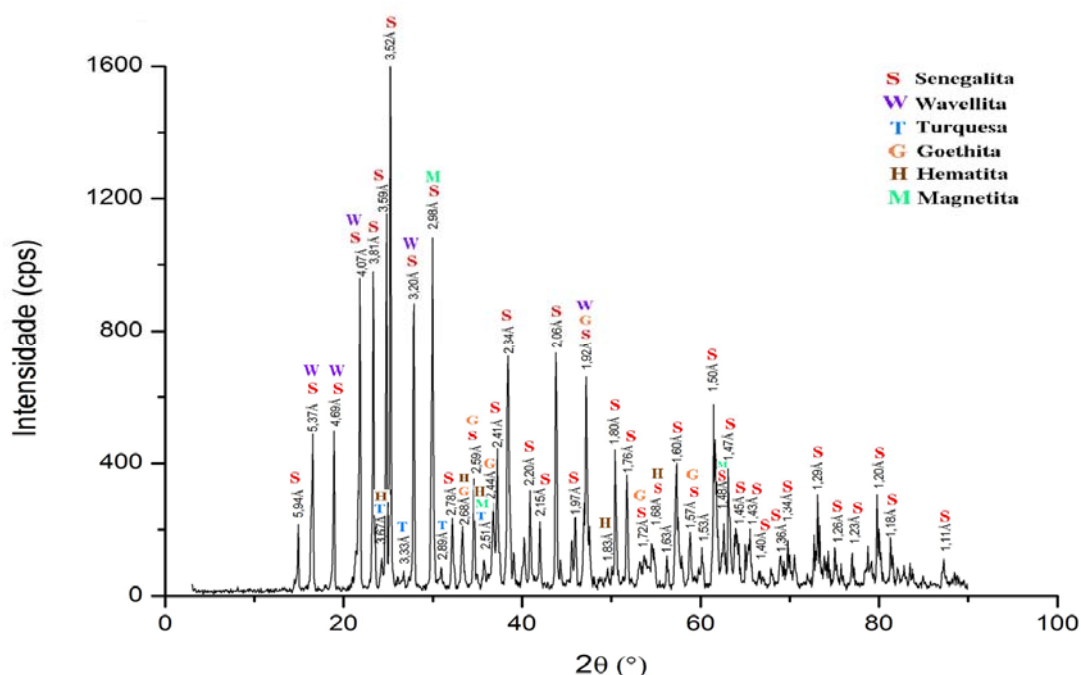


Figura 1. Análise por DRX dos cristais raspados.

Nota-se que a fase majoritária foi o mineral senegalita, que, assim como a wavellita, é um fosfato de alumínio hidratado. Conforme relatado por Fernandes⁽¹²⁾ e Couto⁽¹⁰⁾ a hematita, a goethita e a magnetita são os principais minerais de ferro constituintes do minério.

Na Figura 2 é apresentada uma imagem de elétrons retroespalhados (IER) da fração retida em 75 µm. Os cristais claros são óxidos de ferro e a partícula escura trata-se de um fosfato de alumínio, conforme os dados obtidos por EDS (Figura 2). Partículas

de óxidos de ferro muito próximas da partícula de fosfato interferem parcialmente na análise semiquantitativa por EDS, justificando os valores obtidos para os elementos Fe (principalmente), Ti e Si.

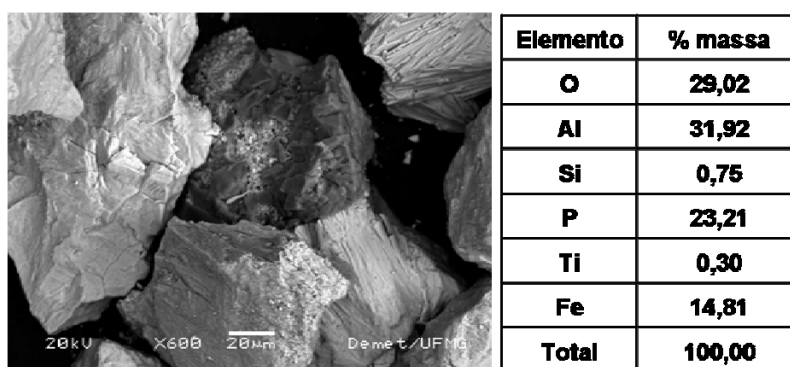


Figura 2. Imagem por elétrons retroespalhados da fração retida em 75 µm com aumento de 600x e análise semiquantitativa.

Na Figura 3 é apresentado o fragmento que foi preservado na preparação da amostra global. Para análise por MEV/EDS, a área contendo cristais claros foi raspada e permitiu a identificação de fosfatos secundários. As imagens permitiram verificar o hábito dos cristais de fosfato (Figura 3).

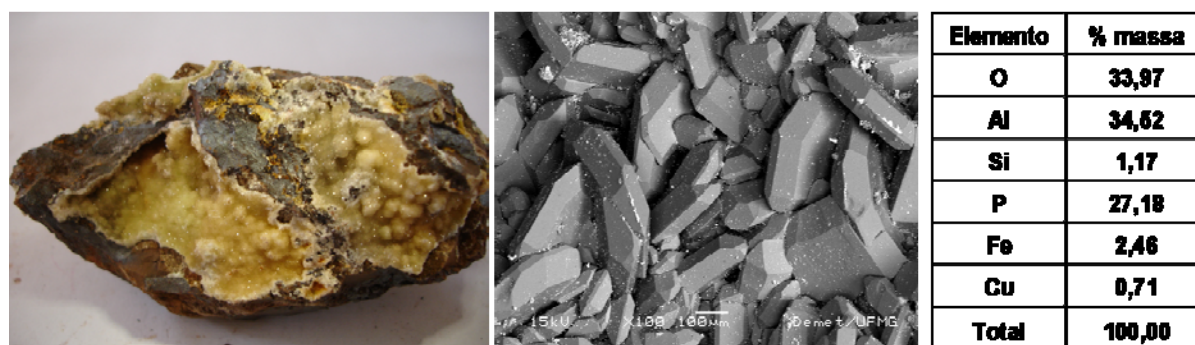
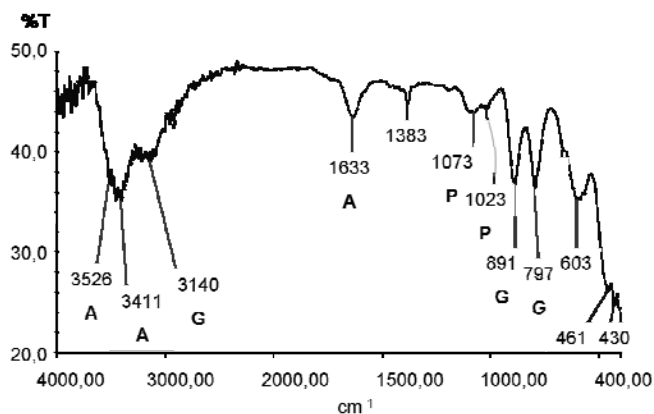


Figura 3. Esquerda: foto em microscópio óptico estereoscópico; direita: MEV, imagem por elétrons retroespalhados dos cristais amarelos e análise semiquantitativa.

A análise por DRX mostrou que os cristais formadores dos geodos da Figura 3 são de senegalita. De fato, o hábito dos cristais apresentados na imagem por elétrons retroespalhados é concordante com os hábitos possíveis desse mineral⁽¹³⁾.

A senegalita é o fosfato mais comum em Kouroudiako, no vale do Falemé no Senegal. Os fosfatos secundários são abundantes nesse depósito, sendo encontrados principalmente em zonas muito alteradas, formando grandes geodos juntamente com a goethita.⁽¹³⁾

A análise por FTIR apresentada na Figura 4 indicou a presença de goethita e fosfatos. A goethita tem absorção intensa em números de onda aproximados de 890 cm⁻¹ e 790 cm⁻¹ (deformação angular) e em 3.140 cm⁻¹ (deformação axial da hidroxila). Já o fosfato apresenta frequências espectrais na região de 1.000 cm⁻¹ a 1.100 cm⁻¹ devido às deformações axiais das ligações P-O. As bandas proveniente da hidratação do KBr são a deformação axial da água, como a banda larga centrada em aproximadamente 3.420 cm⁻¹, e a correspondente deformação angular em 1.633 cm⁻¹.



A = água; G = goethita; P = fosfato

Figura 4. Espectro de infravermelho da amostra, pastilha de KBr.

Ainda segundo Couto,⁽¹⁰⁾ o fósforo na mina Jangada encontra-se tanto na forma de minerais secundários (fosfatos de alumínio), quanto associado com óxidos de ferro, principalmente goethita, confirmando os resultados obtidos na DRX e FTIR.

O resultado da análise termogravimétrica pode ser observado na curva da Figura 5. A variação da temperatura foi aproximadamente de 25°C a 950°C.

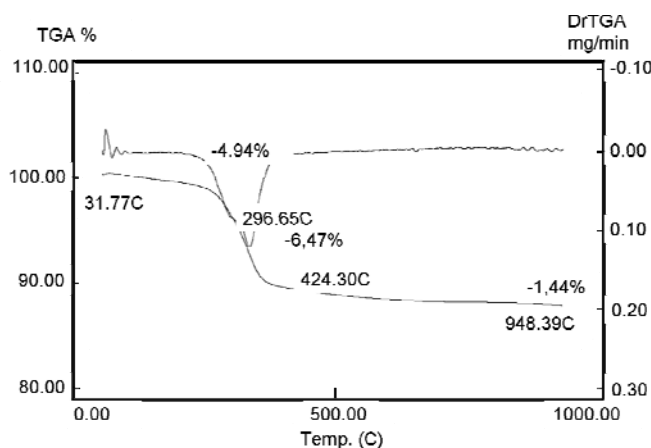


Figura 5. Curvas termogravimétrica (TG) e TG diferencial (DTG).

A primeira perda de massa observada no gráfico da Figura 5 pode ser atribuída à umidade residual que foi eliminada. A segunda perda tem início em aproximadamente 290°C, e pode ser atribuída à saída da hidroxila estrutural da goethita, que apresenta perda máxima de massa entre 290°C e 330°C, mas que certamente já terminou em 360°C.⁽¹⁴⁾ A perda de moléculas de água presentes na estrutura cristalina da senegalita pode ter sido iniciada juntamente com a perda da hidroxila estrutural da goethita, além de ser provavelmente o fator responsável pela perda de massa da amostra até cerca de 425°C.

4 CONCLUSÃO

As análises por DRX permitiram elucidar que os principais fosfatos detectados na amostra foram senegalita, wavellita e turquesa. A hematita é a fase majoritária e as demais como goethita, wavellita e senegalita são minoritárias e necessitaram ser “concentradas” para serem detectadas na DRX. A FRX confirmou que o minério analisado é de alto teor com mais de 60% de ferro e com baixo teor em SiO₂ (1,28%).

A análise por FTIR do fragmento raspado indicou a presença de goethita na amostra e fosfatos. A área superficial específica de 8,58 m²/g obtida para a amostra pode ser considerada elevada para minério de ferro, o que sugere alta porosidade do minério.⁽¹⁵⁾ Os resultados de caracterização mostraram que pode haver uma relação entre a ocorrência do fósforo e a presença de goethita em minérios de ferro. Sendo assim, não se pode afirmar que a principal fonte do fósforo no minério de Jangada seja devida apenas aos fosfatos secundários, uma vez que este elemento pode ocorrer em substituições nas estruturas cristalinas dos minerais de ferro, o que não pode ser observado somente com as técnicas que foram empregadas no presente estudo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, Capes e Fapemig.

REFERÊNCIAS

- 1 Chiaverini, V. Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos. 7^a edição. São Paulo: ABM, 2008. cap. IX, p. 177-178.
- 2 Ranjbar, M. Dephosphorization of Iranian Iron Oxide Fines By Flotation. *Erzmetall*, v.55, nº11, p.612, 2002.
- 3 Subramanian, S.; Rao, K. H.; Forssberg, K. S. E. Dispersion Characteristics of Apatite and Magnetite Fines in the Presence of Inorganic and Organic Reagents and its Influence on the Dephosphorization of Magnetite Ore. In: Patrick Zhang, Hassan El-Shall, Ponisseril Somasundaran, Regis Stana. *Proceedings of Beneficiation of Phosphates III - Fundamentals and Technology*. Littleton: SME, 2002, Section 1 - Fundamentals I, chapter 3, p.21-31.
- 4 Delvasto, P.; Ballester, A.; Muñoz, J. A.; González, F.; Blázquez, M. L.; Igual, J. M.; Valverde, A.; García-Balboa, C. Mobilization of phosphorus from iron ore by the bacterium *Burkholderia caribensis* FeGL03. *Minerals Engineering*, vol. 22, p. 1-9, 2009.
- 5 Araujo, A. C.; Fonseca, D. C.; Souza, C. C. Hydrometallurgical Routes for the Reduction of Phosphorus in Iron Ore. In: IV Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology; and III Latin-American Congress on Froth Flotation, 1994, Concepción, Chile. *Proceedings Chemical Metallurgy – A volume in memory of Alexander Sutulov*. Concepción: Andros Ltd, 1994. v.3, p.83-92.
- 6 Coutinho, J.M.V; Barbour, A.P. Fosfatos Secundários no Minério de Ferro da Mina de Cauê, Itabira, e Casa de Pedra, Congonhas do Campo, MG. In: XXIII Congresso da Sociedade Brasileira de Geologia, Salvador. *Anais*. p. 187-189, 1969.
- 7 Rabelo, P.J.B. Estudos de Caracterização e Redução do Teor de Fósforo do Minério de Ferro da Mina de Alegria, Mariana, MG. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG. Volumes 1 e 2. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2004.
- 8 Curi, A.; Araujo, A.C. Processos de Fixação do Fósforo em Minérios de Ferro Intemperizados e em Solos. *REM: Revista de Minas, Ouro Preto*, v. 41, nº 1 e nº 2, p.131-132, jan.- jun. 1992.
- 9 Coelho, L.H.; Fonseca, L.; Kaneko, K.M.; Melo, J.C. A Origem do Fósforo e sua Localização Espacial nos Minérios de Ferro Enriquecidos Supergenicamente. In: II Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, Ouro Preto. *Anais do II Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro*. Editora ABM, 1999. p.44-52, 1999.
- 10 Couto, M. L. F. Caracterização de alumínio e fósforo em minério de ferro. Ouro Preto: Escola de Minas - UFOP, 121p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral), 2009.

- 11 Nunes, A.P.L. Flotação de Fosfatos Presentes em Minérios de Ferro Brasileiros. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 184p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2009.
- 12 Fernandes, E. Z. Caracterização Física, Química, Mineralógica e Metalúrgica dos Produtos Granulados de Minério de Ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 329p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2008.
- 13 Gineste, C. Sénégalite et phosphates associés de Kouroudiako, Falémé, Sénégal. Le Règne Minéral, v.65, p.13-24, 2005.
- 14 Rocha, J.M.P., Brandão, P.R.G. Goethitas da Mina de Alegria, MG: Ênfase na Cristalinidade e na Hidroxilação. I Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro: Caracterização, Beneficiamento e Pelotização, Ouro Preto. Assoc. Bras. Metalurgia e Materiais (ABM), p.383-402, 1996.
- 15 Almeida, A. P.; Brandão, P. R. G. Analytical methods to determine porosity in Samarco iron ore samples. In: 10^o Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 2009, Ouro Preto MG. Anais. São Paulo, SP: Assoc. Bras. Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM), 2009, v.1, p.1-12.