

# MOAGEM QUIMICAMENTE ASSISTIDA EM MEIO ALCALINO DE ÓXIDO FÉRRICO DA UNIDADE DE RECUPERAÇÃO DE ÁCIDO DA CIA SIDERÚRGICA NACIONAL<sup>1</sup>

*Flavio Teixeira da Silva<sup>2</sup>  
Tsuneharu Ogasawara<sup>2</sup>  
Antonio José Oliveira Cabral<sup>3</sup>*

## **Resumo**

A moagem quimicamente assistida em meio alcalino de grânulos de óxido férrico da usina de recuperação de ácido (URA) da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) foi adotada como uma alternativa para viabilizar a obtenção de partículas nanométricas de óxido de ferro, utilizando o procedimento convencional utilizando moinho de bolas. A presença de ferro metálico durante a moagem, viabilizou a redução da hematita dando origem a uma magnetita de alta superfície específica. A dissolução do ferro metálico em meio alcalino viabilizou a formação de ânions hidrogeno-ferritos ( $\text{HFeO}_2^-$ ), os quais agem como agentes redutores do óxido férrico.

**Palavras-chave:** Moagem quimicamente assistida; Partículas nanométricas; Magnetita

## **CHEMICALLY ASSISTED MILLING OF FERRIC OXIDE GRANULES FROM AN ACID RECOVERY UNIT**

## **Abstract**

Chemically assisted milling in alkaline media of ferric oxide granules from acid recovery unit (URA) Cia Siderúrgica Nacional was adopted as an alternative to produce nanometric particles from conventional ball milling. The addition of metallic iron powder during millig, promoted the partial reduction of hematite to magnetite, which presents a high surface área. From the dissolution of metallic iron in the alkaline solution, anions  $\text{HFeO}_2^-$  were the reducing agent of the ferric oxide.

**Key words:** Chemically assited millin; Nanometric particles; Magnetite

<sup>1</sup> *Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ*

<sup>2</sup> *Professor Adjunto do PEMM da COPPE/UFRJ*

<sup>3</sup> *Pós-Doutorando do PEMM da COPPE/UFRJ*

## INTRODUÇÃO

A utilização da moagem ultrafina<sup>(1)</sup> na síntese de pós cerâmicos tem sido muito estudada. Ela viabiliza a obtenção de cristais com elevada superfície específica, alto grau de deformação e amorfização além de elevada reatividade química.<sup>(2-6)</sup> Magnetita de elevada superfície específica tem tido múltiplas aplicações industriais, dentre elas uma importante é como agente sequestrante de H<sub>2</sub>S em lammas de perfuração de poços de petróleo.

A operação de cominuição na produção de partículas ultrafinas é demorada e dispendiosa. Isto se deve ao fato que a medida que decresce a granulometria das partículas, elas apresentam uma maior tendência a aglomeração, além de uma menor probabilidade de encontrar-se no caminho dos corpos moedores. Esses fatores resultam no elevado consumo energético e na baixa cinética de moagem, principalmente quando se utiliza equipamentos convencionais de moagem, como moinho de bolas ou de barras. Alguns tipos de moinhos, denominados de alta energia (atritor e vibratório),<sup>(2-6)</sup> tem sido desenvolvidos para promover o aumento na cinética de moagem.

Atualmente, reconhece-se que a moagem de alta energia além de produzir partículas ultra-finas, também pode ser utilizada para induzir reações químicas em misturas de pós à temperatura ambiente ou à temperaturas muito inferiores das normalmente requeridas.<sup>(2)</sup>

A moagem de alta energia utilizando bolas como meio moedor é um dos métodos de processamento de materiais no estado sólido, incluindo tanto a elaboração de ligas quanto a moagem ultrafina de pós, possibilitando a obtenção de uma grande variedade de materiais metaestáveis nanocristalinos ou mesmo amorfos.<sup>(3)</sup>

Como exemplo, ferrita de Ni-Zn nanocristalina foi sintetizada à temperatura ambiente utilizando moagem de alta energia com bolas (num tempo de até 11 horas), enquanto o método convencional exigia a calcinação da mistura de pós de óxidos de Ni, Zn e Fe a 1200°C por 2 horas. A formação da ferrita foi caracterizada pela difração de raios-X.<sup>(4)</sup> Também a moagem a seco de alta energia do pó coprecipitado e seco da céria dopada com gadolínia, possibilitou uma acentuada redução da temperatura de sinterização.<sup>(5)</sup> Um outro caso ilustrativo é o de pós nanométricos (10 a 30 nm) de PMN (mistura de PbO, MgO, TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), obtidos por moagem de alta energia e apresentando elevada sinterabilidade (peças cerâmicas totalmente densificadas foram obtidas à temperaturas tão baixas quanto 950°C).

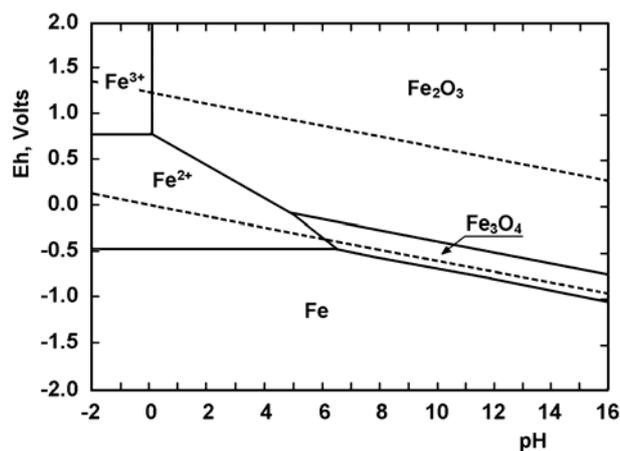
Estas considerações deixam claro que a moagem de alta energia é altamente ativadora de reações e transformações nos materiais sólidos. Estes processos produtores de nanopartículas denominados moagem quimicamente assistida, frequentemente lançam mão primariamente de agentes químicos (dispersantes) que lhes ajude na realização plena da ultra-cominuição. A extensão natural da associação sinérgica mecânica-química levará à lixiviação mecanicamente assistida e à moagem eletroquimicamente assistida. O presente trabalho é uma inovação dos autores no contexto desta segunda vertente, qual seja a moagem eletroquimicamente assistida.

Em termos práticos, o que se deseja é viabilizar a obtenção de pós ultrafinos de óxido de ferro a partir de grânulos de óxido de ferro (1-2 mm), utilizando-se um procedimento convencional de moagem e ao mesmo tempo purificar o óxido. A

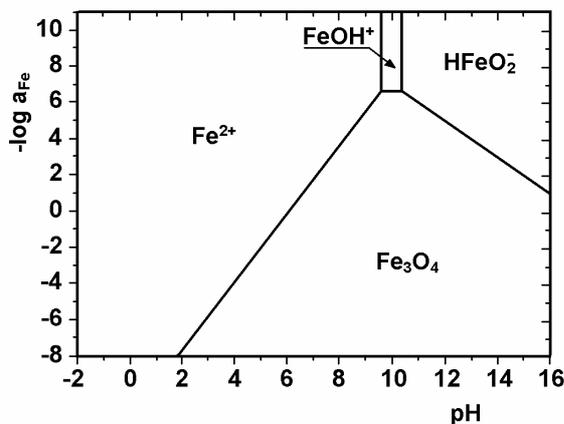
moagem dos grânulos em moinho de bolas foi realizada a úmido em presença de uma solução fortemente alcalina e em atmosfera inerte. A utilização do meio alcalino teve por finalidade a purificação do óxido de ferro (lixiviação da sílica) e a produção de partículas nanométricas de óxido de ferro. A influência da adição de ferro metálico nestas condições de moagem também foi investigada. Análises termodinâmicas da estabilidade dos óxidos de ferro em meio alcalino foram realizadas, visando prever o comportamento do óxido férrico em função do pH e do potencial de oxigênio do meio. A presença de ferro metálico das bolas de aço com ou sem adição de ferro metálico em pó, para diferentes tempos de moagem, deu origem a partículas nanométricas de hematita/magnetita, o teor de magnetita crescente com o tempo de moagem.

### A TERMODINÂMICA DA TRANSFORMAÇÃO HEMATITA-MAGNETITA EM MEIO ALCALINO E EM PRESENÇA DE FERRO METÁLICO

Os dados de energia livre de formação dos diferentes compostos referentes ao sistema Fe-Na-H<sub>2</sub>O à 298,15K, foram extraídos do aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1. Em condições oxidantes (Eh = 0,25 – 0,0591653pH), a fase sólida estável após a moagem seria a hematita. No entanto, em condições redutoras, a presença de ferro metálico desloca o potencial de oxigênio para valores inferiores ao limite inferior de estabilidade da água líquida (Eh = - 0,0591653pH e p<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1 atm) estabilizando a magnetita, como pode ser visto na Figura 1. De fato, a linha de equilíbrio Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, situa-se cerca de 0,15 V abaixo da referida linha do hidrogênio. A Figura 2 apresenta o diagrama a<sub>Fe</sub> - pH, do sistema Fe-Na-H<sub>2</sub>O à 298,15K sob condições redutoras (Eh = - 0,0591653pH). Pode-se observar que em meio alcalino, a fase sólida estável é a magnetita.

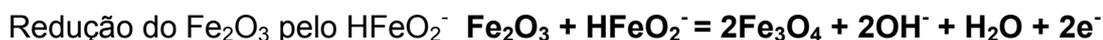


**Figura 1.** Diagrama Eh-pH do sistema Fe-Na-H<sub>2</sub>O a 298,15K. a<sub>Na</sub> = a<sub>Fe</sub> = 1 molal



**Figura 2.** Diagrama -log<sub>a<sub>Fe</sub></sub>-pH do sistema Fe-Na-H<sub>2</sub>O a 298,15K. a<sub>Na</sub> = 1 mol Eh = - 0,0591653pH

A previsão termodinâmica da formação do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em meio alcalino e em presença de ferro metálico, foi confirmada em testes de lixiviação estáticos, nos quais os grânulos permaneceram no interior da solução alcalina similar à da moagem quimicamente assistida para diferentes tempos de lixiviação (3, 5 e 10 dias). Nestes testes observou-se que enquanto houver ferro metálico, a hematita será convertida a magnetita. É importante ressaltar que em condições de elevada alcalinidade, o destino termodinâmico da hematita em presença de ferro metálico é o de transformar-se em anions hidrogeno-ferrito. Esses anions agirão como agentes redutores da hematita convertendo-a a magnetita, de acordo com as seguintes reações:



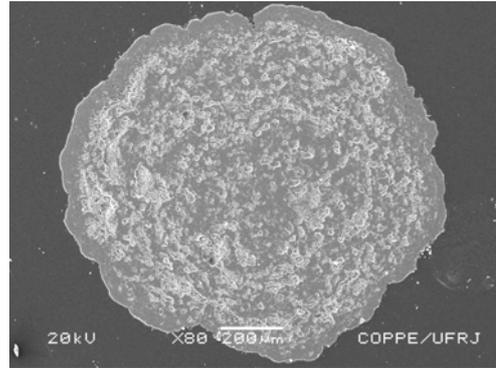
## MATERIAIS E METODOLOGIA

A morfologia original do óxido de ferro da unidade de recuperação de ácido (URA -CSN) e a da seção polida de um grânulo, podem ser vistas nas Figuras 3 e 4. Como pode-se observar, a morfologia dos grânulos é constituída por camadas concêntricas de partículas finas e poros.

Os grânulos de óxido de ferro foram submetidos à moagem eletroquimicamente (quimicamente) assistida em moinho de bolas numa solução de NaOH (pH =14), relação mássica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaOH = 1:1, com (sem) adição de 10% em peso de pó de ferro metálico e em atmosfera inerte. Foram adotados os seguintes parâmetros de moagem: jarro de aço (5 litros), corpos moedores de aço (15 esferas de 30 mm, 40 esferas de 20 mm, 10 esferas de 10 mm), grau de enchimento do jarro de 30%, percentagem de sólidos na polpa de 15% em volume, velocidade de rotação do moinho de 78 rpm e tempos de moagem de 3, 5, 7, 24, 40 e 48 horas. Durante a moagem foram extraídas alíquotas para acompanhar a evolução da lixiviação da sílica para os diferentes tempos de moagem.



**Figura 3.** Morfologia original dos grânulos de óxido férrico proveniente da URA



**Figura 4.** Seção polida de um grânulo de óxido férrico proveniente da URA (CSN)

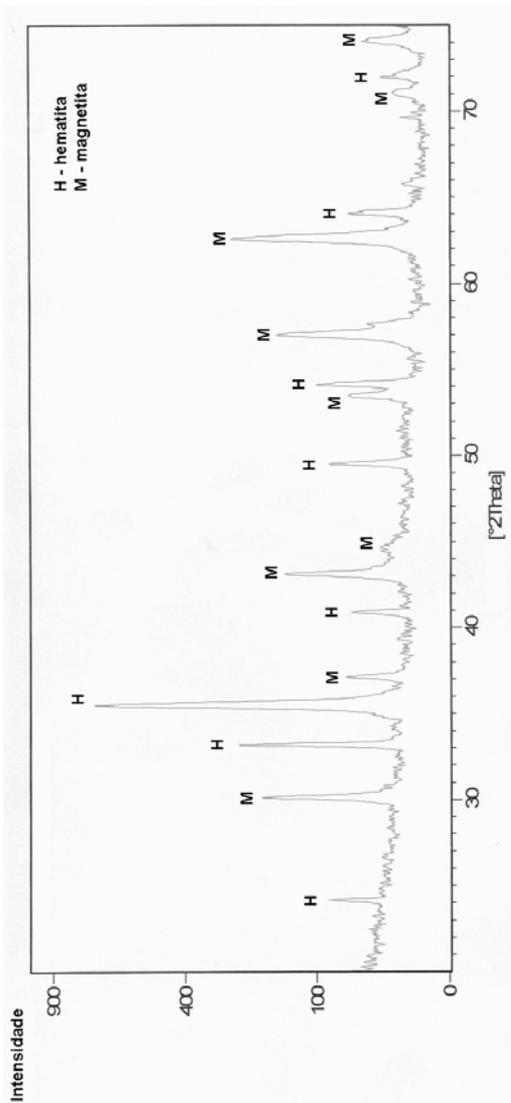
O óxido de ferro após cominuição, foi lavado com água bi-destilada, seco em estufa e posteriormente submetido a difração de raios-X, visando identificar as possíveis transformações de fase que possam ter ocorrido nos diferentes estágios da moagem. As distribuições granulométricas das partículas dos óxidos de ferro após os diferentes estágios de moagem foram realizadas no equipamento Malvern UK, utilizando-se hexametáfosfato de sódio (Calgon®) como dispersante. A morfologia e a natureza dessas transformações, foi caracterizada por microscopia ótica e eletrônica de varredura.

## RESULTADOS OBTIDOS

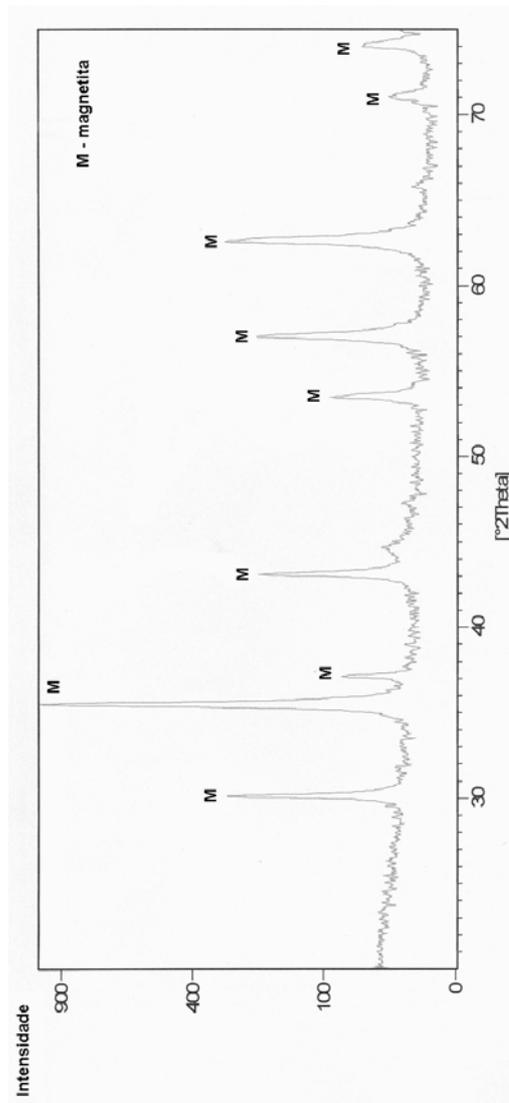
A opção de se utilizar a rota alcalina durante a moagem foi adotada em função dos resultados da análise termodinâmica. A partir dela, optou-se por realizar a moagem com bolas de aço numa solução fortemente alcalina ( $\text{pH} = 14$ ) e em atmosfera inerte. Nessas condições, concomitantemente com a cominuição do óxido de ferro, observou-se a crescente lixiviação da sílica com o aumento do tempo de moagem. No entanto, após 3 horas de moagem, o teor de silício dissolvido manteve-se praticamente constante, sinalizando para a eliminação total da sílica. Paralelamente, verificou-se que a presença de ferro metálico não teve influência na remoção da sílica.

A caracterização dos produtos da moagem por difração de raios-X, evidenciou a ocorrência da transformação hematita-magnetita, a qual era favorecida pelo aumento do tempo de moagem e pela presença de ferro metálico. A Figura 5 apresenta a difração de raios-X dos óxidos de ferro após moagem alcalina em moinho de bolas de aço sem adição de pós de ferro metálico por 48 horas numa atmosfera inerte. Pode-se observar, que ocorreu alguma transformação hematita/magnetita. No entanto, com a adição de ferro metálico, para os mesmo tempo de moagem, observou-se a intensificação da transformação, como pode ser visto na Figura 6.

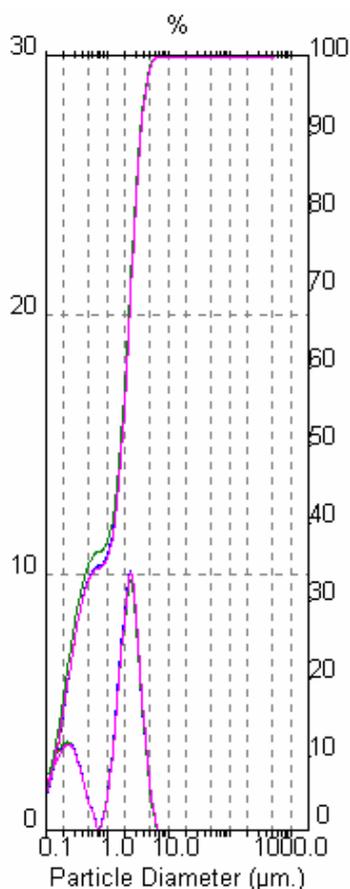
Com o intuito de correlacionar o grau da transformação hematita-magnetita com a moabilidade dos óxidos de ferro, graficou-se as curvas de distribuição granulométrica dos óxidos submetidos à diferentes condições de moagem. A Figura 7 e 8 mostram, respectivamente, as curvas de distribuição granulométrica do óxido de ferro após moagem em moinho de bolas por 48 horas, sem e com adição de pós de ferro metálico.



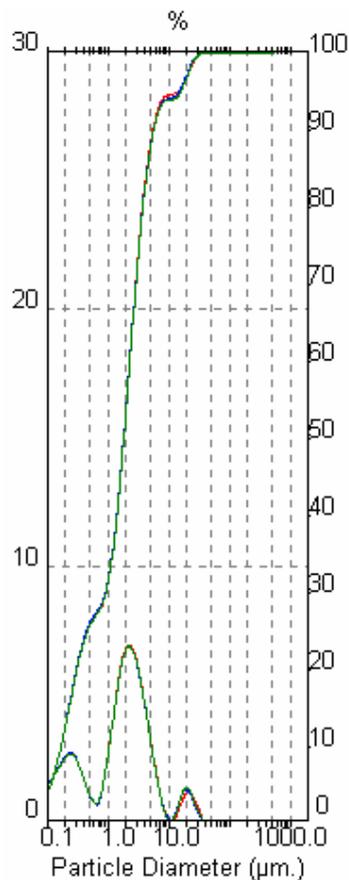
**Figura 5.** Difração de raios-X do óxido de ferro após 48 horas de moagem em moinho de bolas de aço (sem adição de pó de ferro metálico)



**Figura 6.** Difração de raios-X do óxido de ferro após 48 horas de moagem em moinho de bolas de aço (com adição de pó de ferro)



**Figura 7.** Distribuição granulométrica do óxido de ferro após 2880 minutos de moagem em moinho de bolas de aço (sem adição de pó de ferro metálico)



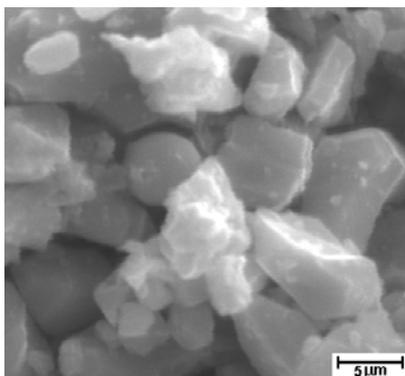
**Figura 8.** Distribuição granulométrica do óxido de ferro após 48 horas de moagem em moinho de bolas de aço (com adição de pó de ferro metálico)

Como pode-se observar, tanto o ferro metálico presente nas bolas e nas paredes do jarro do meio moedor quanto dos pós adicionados, tiveram um papel importante na transformação hematita/magnetita e na cinética de moagem. No que concerne a distribuição granulométrica, foi observada uma discrepância nos resultados do óxido de ferro moído durante 48 horas em presença de ferro metálico. A existência de partículas grosseiras (entre 1-10 μm) evidenciadas pela distribuição granulométrica, foi devida a aglomeração das partículas nanométricas, promovida por forças atrativas de Van der Waals e principalmente por forças magnéticas. A utilização de ultra-som associada a presença do dispersante (Calgon), não foram capazes de superar estas forças atrativas.

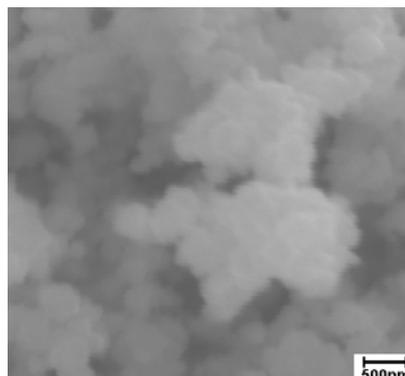
As Figuras 9 e 10 mostram a evolução morfológica do óxido de ferro após moagem quimicamente assistida em presença de ferro metálico, por 3 horas e 48 horas. Como pode-se observar, elevados tempos de moagem reduzem acentuadamente a granulometria das partículas, induzindo a formação de aglomerados. A determinação da superfície específica desses pós por BET ( $5,56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), confirmou a viabilidade da obtenção de partículas nanométricas de óxido de ferro através o processo de moagem quimicamente assistida.

A caracterização das interfaces hematita-magnetita foi realizada a partir da simulação das condições de moagem quimicamente assistida, utilizando-se grânulos de óxido de ferro em meio alcalino em atmosfera inerte e em presença de ferro metálico, para distintos tempos de moagem (3, 5 e 10 dias). Foi observado que a interface hematita-magnetita tem características topoquímicas e que o avanço da reação ocorre preferencialmente através nas regiões de maior porosidade desses grânulos, como pode ser visto na Figura 11. Nos grânulos mais densos, praticamente não se observou transformação de fase.

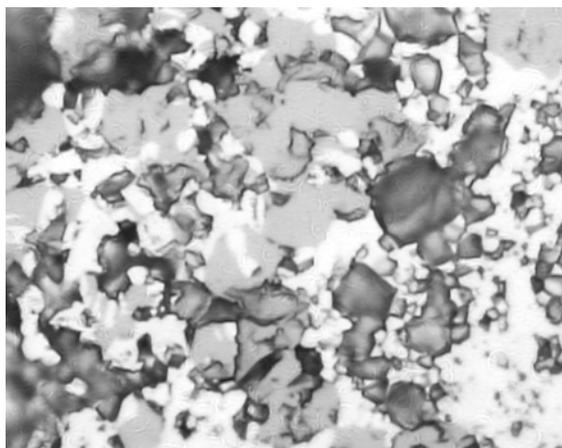
A redução hematita-magnetita em meio alcalino e em presença de ferro metálico, se processa através da interação entre os ânions hidrogeno-ferrito e a hematita e não diretamente pelo ferro metálico, como evidenciado pela análise termodinâmica (Figura 2). Nestas condições, os grânulos mais porosos seriam preferencialmente reduzidos e cominuídos em relação aos mais densos. Neste caso, a magnetita localizada na superfície das partículas de hematita, tenderá a ser preferencialmente cominuída, renovando a superfície da hematita para a continuação da redução. Em consequência, a moabilidade das partículas de óxido de ferro estaria diretamente relacionada a conversão hematita-magnetita, a qual é favorecida pela presença de defeitos em sua estrutura cristalina proveniente do aumento de volume da célula relacionada à transformação.



**Figura 9.** Microestrutura do pó de óxido de ferro após moagem quimicamente assistida em moinho de bolas de aço em meio alcalino e em presença de pó de ferro metálico por 3 horas



**Figura 10.** Microestrutura do pó de óxido de ferro após moagem quimicamente assistida em moinho de bolas de aço em meio alcalino e em presença de pó de ferro metálico por 48 horas



**Figura 11.** Microscopia ótica de um grânulo de hematita parcialmente reduzido a magnetita. Imersão por 5 dias do grânulo no interior da solução alcalina (pH = 14), em atmosfera inerte e em presença de pó de ferro metálico. Fase branca – hematita; Fase cinza – Magnetita; Fase preta - poros

## CONCLUSÕES

- 1 - A moagem quimicamente assistida de grânulos de hematita da URA (CSN), foi utilizada para viabilizar a obtenção de partículas nanométricas de óxido de ferro, utilizando um processo de moagem convencional, no caso moinho de bolas;
- 2 – A presença da magnetita na superfície dos grãos de hematita favorece o mecanismo de cominuição (abrasão), devido aos defeitos a ela associados, os quais são oriundos da transformação hematita-magnetita que é acompanhada do aumento de volume da célula unitária;
- 3 – A moagem quimicamente assistida em meio alcalino e em presença de ferro metálico, viabilizou a obtenção de uma magnetita de alta superfície específica à temperatura ambiente;
- 4 – A análise termodinâmica evidenciou que o mecanismo de formação da magnetita está associado a interação entre os anions hidrogeno-ferrito e a hematita, sendo que esses anions são oriundos da dissolução do ferro metálico em meio alcalino e em atmosfera redutora;

## REFERÊNCIAS

- 1 Wellegkamp, F.J., “Moagem fina e ultrafina de minerais industriais: Uma revisão”, Série Tecnologia Mineral, Fascículo 75, 56p., 1999, CETEM/MCT, Rio de Janeiro – RJ, Editor Fernando Freitas Lins, ISBN 85-7227-122-8, ISSN 0103-7382.
- 2 P. Balaz, E. Godocikova, L. Kriilova, P. Lobotka, E. Gock, “Preparation of nanocrystalline materials by high-energy milling”, *Materials Science and Engineering A*, 386(2004) 442-446.
- 3 Stubicar, N., Bermanee, V., Stubicar, M., Popovic, D., Kaysser, W.A., , “X-ray diffraction study of microstructural evolution of some  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ -MgO powder mixtures induced by high-energy ball milling”, *Journal of Alloys and Compound* 379(2004) 216-221.
- 4 Bid, S., Pradhan, S.K., “Characterization of crystalline structure of ball-milled nano-Ni-Zn-ferrite by Rietveld method”, *Materials Chemistry and Physics* 84 (2004) 291-301.
- 5 Zhang, T.S., Ma, J., Kong, L.B., Hing, P., Leng, Y.J., Chan, S.H., Kilner, J.A. “Sinterability and ionic conductivity of coprecipitated  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$  powders treated via a high-energy ball milling process”, *Journal of Power Sources*, 124 (2003) 26-33.
- 6 Kong, L.B., Ma, J., Zhu, W., Tan, O.K., “Preparation of PMN-PT ceramics via a high-energy ball milling process”, *Journal of Alloys and Compounds* 236 (2002) 242-246.