

# O EFEITO DO CONTROLE DE pH NA REDUÇÃO DO FÓSFORO CONTIDO NO MINÉRIO DE FERRO ATRAVÉS DO PROCESSO DE LIXIVIAÇÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO<sup>1</sup>

Leonardo Martins da Silva<sup>2</sup>  
José Adilson de Castro<sup>3</sup>  
Marisa Nascimento<sup>4</sup>  
Reiner Neuman<sup>5</sup>

## Resumo

O minério de ferro e seus subprodutos são as principais matérias-primas utilizadas na indústria siderúrgica e apesar de outros diversos usos, quase toda a produção mundial de minério de ferro é consumida na produção de aço. 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 a desvalorização do minério pelo alto custo decorrente do processamento de redução do teor de fósforo durante o processo de produção do aço. Este artigo tem como objetivo demonstrar o efeito do controle do pH na redução do teor de fósforo em minério de ferro através do processo de lixiviação com ácido sulfúrico. Através do processo de difração de raios X utilizando o método de Rietveld foi possível demonstrar que a amostra tem a seguinte composição: Hematita 72,89%; Caulinita 4,64%; Quartzo 12,5; Gibbsita 3,18% e Goethita 7,25%. Diagramas de especiação demonstraram que a dissociação do ácido sulfúrico ocorre em concentrações diluídas e a melhor porcentagem de remoção de fósforo em minério de ferro ocorre na concentração de 0,2 M de ácido sulfúrico.

**Palavras-chave:** Controle de pH; Redução de fósforo; Minério de ferro.

## THE EFFECT OF PH CONTROL IN REDUCING THE PHOSPHORUS CONTENT IN IRON ORE THROUGH THE PROCESS OF LEACHING WITH SULFURIC ACID

### Abstract

Iron ore and their byproducts are the principal materials used in the steel industry and despite a number of other uses, most of the world production of iron ore is consumed in steel production. But the Phosphorus is one of the main elements harmful to the steel industry, and affects the quality of products of iron and steel. The content of phosphorus in the composition of the steel must be less than 0.05% and in Brazil and in several locations around the world are found large quantities of iron ore deposits at levels above 0.1% devaluation of the ore the high cost of processing to reduce the phosphorus content in the steel production process. This article aims to demonstrate the effect of pH control in reducing the phosphorus content in iron ore through the process of leaching with sulfuric acid. Through the process of X-ray diffraction using the Rietveld method was demonstrated that the sample has the following composition: Hematite 72.89%, Kaolinite 4, 64% Quartz 12.5, gibbsite 3.18% and goethite 7.25%. Speciation diagrams show that the dissociation of sulfuric acid occurs in diluted concentrations, and the best percentage of phosphorus removal in iron ore occurs in concentration of 0.2 M sulfuric acid.

**Key words:** pH control; Reduction of phosphorus; Iron ore.

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

<sup>2</sup> Mestre em Eng. de materiais processos químicos e metalúrgicos. Doutorando, Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Ph.D Eng. com ênfase em simulação de processos. Prof. adjunto, UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Doutorado em Eng. Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Pesquisadora adjunta do Centro de Tecnologia Mineral (Cetem, MCT), RJ, Brasil.

<sup>5</sup> M.Sc. e D.Sc. em Mineralogia Experimental e Aplicada, Igc, USP. Pesquisador do Cetem, MCT, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O minério de ferro é o recurso mineral metálico extraído em maior volume da crosta terrestre.<sup>(1)</sup> O fósforo é um dos principais elementos nocivos para a siderurgia afetando a qualidade dos produtos siderúrgicos.<sup>(2)</sup> No mundo as reservas de minério de ferro contendo alto teor de fósforo, respondem por 14,86% das reservas totais.<sup>(3)</sup> Atualmente, o teor de fósforo aceitável em minério de ferro para algumas empresas é de 0,075%. Havendo o incremento de 0,001% no teor de fósforo, é gerada uma multa de \$0.80/ton significando que para o minério contendo fósforo em 0,080%, a multa gerada seria de cerca de \$4.0/ton. Existem empresas que aceitam conteúdo de fósforo em minério de ferro na porcentagem de 0,070%. Todavia para cada aumento de 0,001% no teor de fósforo, é gerada uma multa de \$0.10/ton. Para o minério de ferro contendo mais de 0,080% de fósforo em sua composição, cada aumento de 0,001% no teor de fósforo, gera uma multa de \$1.00/ton significando que para o minério contendo fósforo na porcentagem de 0,083%, a multa gerada seria de cerca de \$4.0/ton. Estas sanções reduzem substancialmente a margem de lucro e fazem a sua comercialização praticamente impossível.<sup>(4)</sup> O método de remoção de fósforo a partir de minérios de ferro envolve processo de fundição, separação física e lixiviação química.<sup>(5)</sup> Forssberg e Asolfsson<sup>(6)</sup> investigaram a desfosforização com lixiviação ácida. Em seus estudos, as concentrações ácidas foram altas todavia ocorreram baixas extrações de fósforo. Existem alguns documentos relevantes que lidam com o efeito do pH na remoção de fosfato com o objetivo de obter ótima remoção do elemento fosforo no minério de ferro. Este trabalho pretende modelar através do software chemical equilibrium (Medusa) e de métodos físico-químicos a remoção do fósforo em minério de ferro.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Equipamentos, Materiais e Métodos

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 µm, 35 µm, 48 µm, 150 µm e 200 micrômetros (Tabela 1).

**Tabela 1.** Distribuição do tamanho de partícula das amostras de minério de ferro

Malha	Abertura livre (cm)	Diametro do fio (in)	Massa (g)
28	0,0589	0,0125	815,86
35	0,0417	0,0122	404,58
48	0,0295	0,0092	788,59
150	0,0104	0,0026	1.651,62
200	0,0074	0,0021	1.336,87

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 sendo de 346 mg/kg o que corresponde a 0,0346%. O padrão de difração de raios X da amostra de minério é apresentado na Figura 1, indicando que o minério é composto principalmente de caulinita 4,64%, gibbsita 3,18%, goethita 7,25%, hematita 72,89% e quartzo 12,05% (Tabela 2). Dada ausência de compostos fosfatados aluminosos

pode ser deduzido que o fósforo ocorra na estrutura da goethita formando um complexo estável.

Na Figura 1 é demonstrado o espectro por difração de raios X da amostra de minério de ferro.

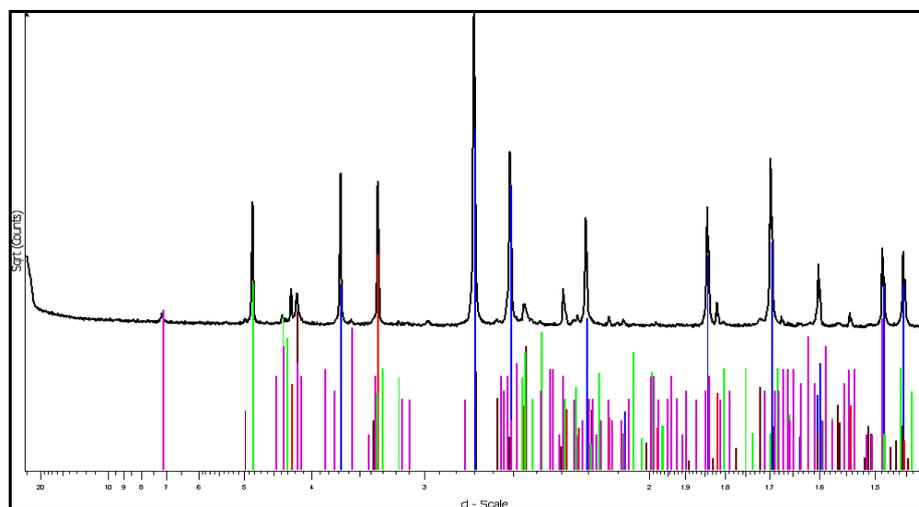


Figura 1. Difração padrão de raios X da amostra de minério de ferro.

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

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

Neste estudo, o ácido sulfúrico foi utilizado para a preparação de soluções de lixiviação devido a numerosas vantagens sobre outros ácidos. Com a realização da modelagem de variação de pH foram obtidas várias espécies em solução aquosa incluindo o sal FePO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O sendo também observada a dissociação das espécies H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em seus respectivos valores de pKa à temperatura ambiente. Foram realizados testes de lixiviação utilizando agitador mecânico com *display* digital modelo RW20, onde a qual foi mantida a velocidade de agitação de 605 rpm. Em um becher de volume de 1.000 ml foi adicionada à solução 50 g de minério de ferro tendo sua granulometria média de 150 micrômetros. O lixiviado da amostra do minério de ferro foi filtrado em um filtro à vácuo e o licor de lixiviação foi separado gerando assim a amostra do minério de ferro lixiviado. A amostra foi seca em estufa mantendo a temperatura de 40°C durante 20 min e em seguida homogeneizada e levada para análise. A quantificação do fósforo foi realizada pelo Laboratório de Análise Química localizado no Centro de Tecnologia Mineral mantido pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (Cetem/ MCT), onde foi utilizada a técnica de espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). O cálculo da porcentagem de remoção é apresentado na Equação 1.

$$\% = \frac{c_0 - c_f}{c_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde c<sub>f</sub> é a concentração final do elemento fósforo após o processo de lixiviação e c<sub>0</sub> é a concentração inicial do elemento fósforo antes do processo de lixiviação.

Os gráficos de simulação de especiação do licor de lixiviação foram realizados utilizando o *software* de diagrama de equilíbrio químico (medusa) criado por pesquisadores da universidade de Cambridge, Reino Unido na década de 1970.

## 2.6 Cálculo da Dissociação do Ácido Sulfúrico

O grau de ionização de um ácido indica a porcentagem ou fração molar de íons  $H_3O^+$  formados pela liberação de íons  $H^+$  de um ácido de Arrhenius ou do ânion correspondente em relação à quantidade inicialmente adicionada. Dessa forma, se 1 mol de ácido monoprotóico HA é diluído em água e, desta quantidade de matéria, 0,05 mol ioniza-se completamente, pode-se afirmar que o grau de ionização será de 5% ou  $\alpha = 0,05$ . Portanto, 95% do ácido (0,95 mol) permanecerão na forma molecular.<sup>(7)</sup>



$$\alpha = \frac{n_{A^-}}{n_{HA}} \text{ or } \frac{n_{H_3O^+}}{n_{HA}} \quad (3)$$

Vale ressaltar que a concentração de  $H_2O$  já está embutida no valor de  $K_a$ , que, por ser um solvente cuja concentração é extremamente alta (até porque as concentrações de  $H_3O^+$  e  $OH^-$  são da ordem de  $10^{-7}$  M), não faz parte do denominador da equação da constante. A lei da diluição de Ostwald é descrita como a relação matemática entre o grau de ionização  $\alpha$  (em fração molar) e a constante de equilíbrio  $K_a$ .<sup>(7)</sup>

$$K_a = \frac{\left(\frac{n_{A^-}}{V}\right) \cdot \left(\frac{n_{H_3O^+}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{HA}}{V}\right)} \quad (4)$$

Para a definição do grau de ionização temos:

$$n_{A^-} = n_{H_3O^+} = \alpha \cdot n_{HA} \quad (5)$$

Considerando-se o “desconto” no número de mols de HA (inicialmente igual a  $n_{HA}$  e agora igual a  $n_{HA} - \alpha \cdot n_{HA}$ ) e substituindo na fórmula de  $K_a$ .<sup>(7)</sup>

$$K_a = \left( \frac{\alpha^2 \cdot n_{HA}^2}{n_{HA}(1-\alpha)} \right) \cdot \left( \frac{1}{V} \right) \quad (6)$$

E, como  $n_{HA}/V =$  concentração inicial M do ácido, tem-se a Equação 7.

$$K_a = \left( \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \right) \cdot M \quad (7)$$

Se o ácido possuir grau de ionização muito pequeno, o valor  $1-\alpha$  pode ser aproximado para 1, assim.<sup>(7)</sup>

$$K_a = M \cdot \alpha^2 \quad (8)$$

Equação para lei da diluição de Ostwald para ionização de ácidos monoprotóicos (com um átomo de hidrogênio ionizável) ou poliprotóicos considerando apenas uma ionização por vez.<sup>(7)</sup>

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Análises do Ácido Sulfúrico e Ácido Fosfórico

A modelagem de dissociação do ácido sulfúrico foi realizada com o objetivo de avaliar o valor de pH onde ocorre a dissociação ácida suficiente para interferir no processo de lixiviação do minério de ferro. A faixa avaliada foi 1,0-7,0 todavia nas Figuras 2a e 2b, é demonstrado que o ácido sulfúrico tem a sua segunda dissociação em valor de pH2 sendo considerado ácido fraco devido à sua dissociação lenta e onde o qual gera o anion sulfato apresentando uma reação de hidratação altamente exotérmica. Todavia sua concentração em solução aquosa tem um papel extremamente relevante para sua dissociação. Na Figura 2b é demonstrado o aumento da concentração da espécie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> não dissociado em função do aumento da concentração do ácido sulfúrico em solução.

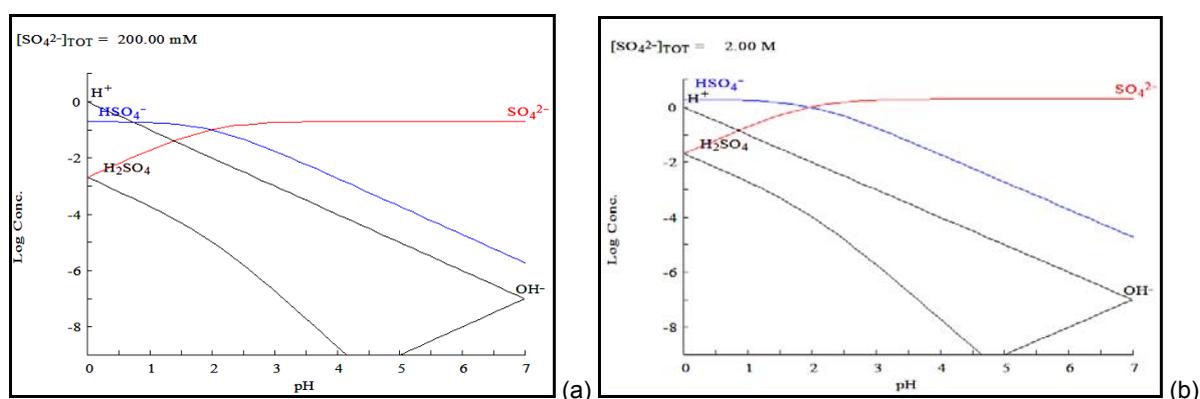


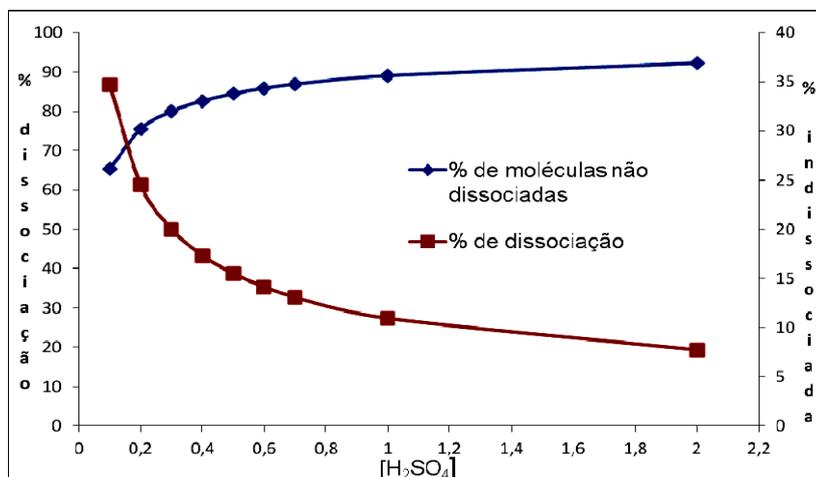
Figura 2. Diagramas de dissociações do ácido sulfúrico nas concentrações de 0,2 e 2M. Fonte: Calculado utilizando o software medusa.

Na Tabela 2 é demonstrada a porcentagem teórica de moléculas de ácido sulfúrico não dissociado em função de suas respectivas concentrações.

Tabela 3. Porcentagem de dissociação e não dissociação do ácido sulfúrico

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	Equação	% α	% não α
0.1	$Ka = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	34.64	65,36
0.2	$Ka = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	24.49	75,51
0.3	$Ka = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	20	80
0.4	$Ka = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	17.32	82,68
0.5	$Ka = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	15.49	84,51
0.6	$Ka = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	14.14	85,86
0.7	$Ka = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	13.09	86,91
1	$Ka = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	10.95	89,05
2	$Ka = M \cdot \alpha^2 \cdot 100$	7.74	92,26

Na Figura 3 é demonstrada que a concentração de 0,2 M de ácido sulfúrico é a concentração onde ocorre o intercepto entre porcentagem de moléculas de ácido sulfúrico dissociada e o aumento da porcentagem de moléculas de ácido sulfúrico não dissociado. Todavia é demonstrado também que o aumento da porcentagem de moléculas de ácido sulfúrico não dissociado ocorre ao longo do incremento da concentração.



**Figura 3.** Diagrama de dissociações e não dissociações do ácido sulfúrico nas concentrações de 0,1 M a 2 M.

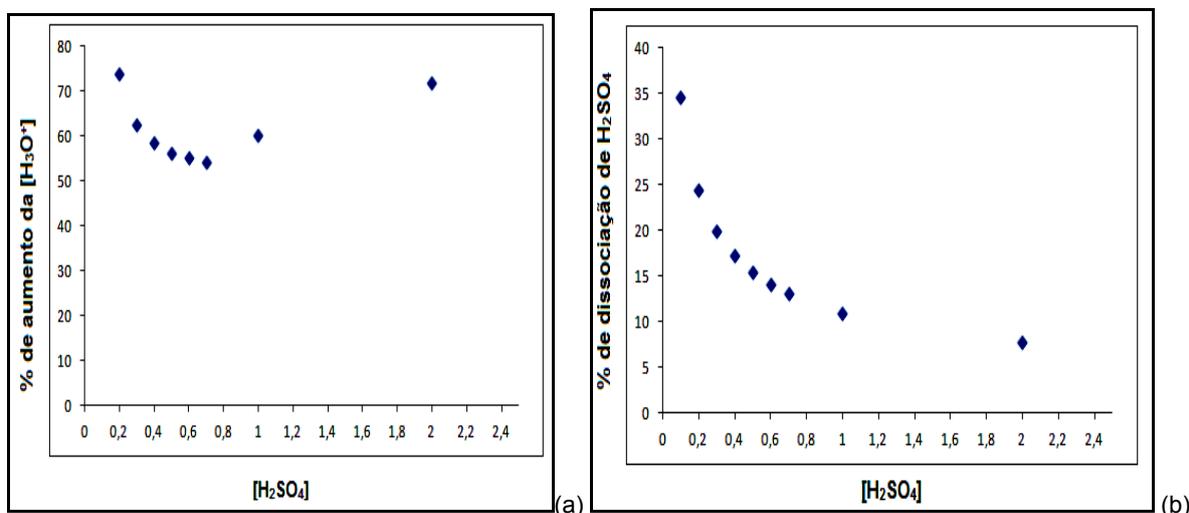
Na Tabela 4 é demonstrado o aumento teórico da concentração de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> em solução. É observado uma pequena concentração do íon H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> na concentração de 0,1 M de ácido sulfúrico todavia é observado também que na concentração de 0,2 M de ácido sulfúrico ocorre um incremento de 74% na concentração de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> em solução.

**Tabela 4.** Concentrações teóricas da espécie H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e seus respectivos valores de pH

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	pH
0.1	0.027242	1,56
0.2	0.040353	1,39
0.3	0.050452	1,29
0.4	0.058978	1,22
0.5	0.066496	1,17
0.6	0.073296	1,13
0.7	0.079552	1,09
1	0.096024	1,01
2	0.138038	0,86

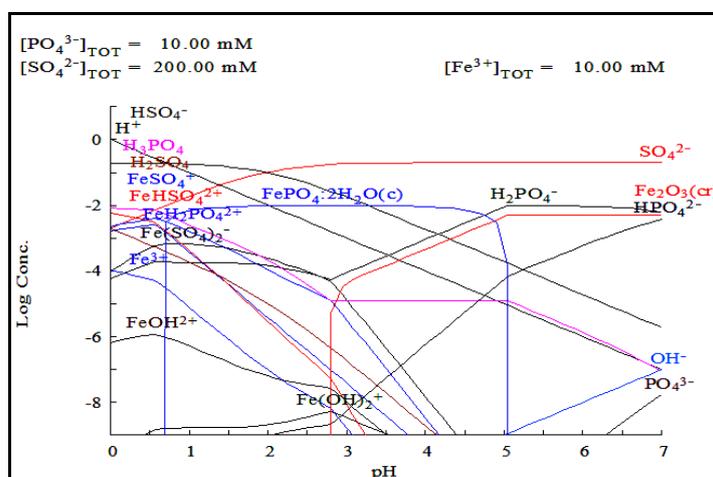
É observada na Figura 4a o incremento da concentração de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> em solução aquosa chegando a 74% quando a concentração de ácido sulfúrico incrementa de 0,1 M para 0,2 M, todavia também é observada na Tabela 4 e na Figura 4b a dissociação do ácido sulfúrico na concentração de 0,2 M atingindo a porcentagem de 24,49% sendo inferior ao valor obtido na concentração de 0,1 M. Todavia na

concentração de 0,1 M de ácido sulfúrico a concentração de íons  $H_3O^+$  encontra-se baixa (Tabela 4), sendo observado que a relação entre a dissociação e concentração iônica torna-se maior na concentração de 0,2 M de ácido sulfúrico.



**Figura 4.** % de aumento da concentração da espécie  $H_3O^+$  utilizando a concentração anterior como referência e % de dissociação do ácido sulfúrico.

Na Figura 5 é demonstrada a especiação teórica do licor de lixiviação adotando que o minério de ferro solubiliza em solução nas concentrações de 0,1 M do elemento P e 0,1 M do íon  $Fe^{3+}$  em solução de ácido sulfúrico a 0,2 M.

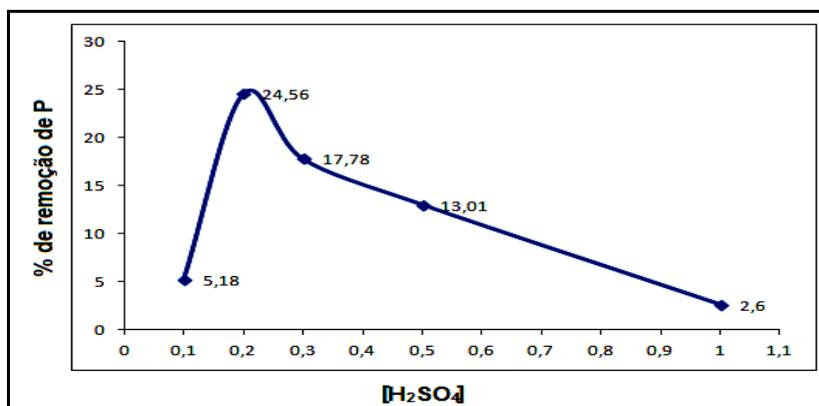


**Figura 5.** Especiação teórica do licor de lixiviação da amostra de minério de ferro em ácido sulfúrico a 0,2 M. Fonte: Calculado utilizando o software medusa.

Na Figura 5 são observadas as espécies ácidas dissociadas  $HSO_4^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  seguida das espécies  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $FeOH^{2+}$ ,  $FeHSO_4^+$ ,  $Fe_2O_3$ , e as espécies fosfatadas  $FeH_2PO_4^{2+}$  e  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  sendo que ha precipitação da espécie fosfatada  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  em valor de pH pouco acima de 5. Segundo Zhang et al.<sup>(8)</sup> baixos valores de pHs dificulta a liberação de íons  $H^+$  oriundo da espécie  $H_2PO_4^-$ . Porém com o aumento do valor de pH torna-se mais forte a competição entre íons  $OH^-$  e  $PO_4^{3-}$  por íons  $Fe^{3+}$ . Ainda segundo Zhang et al.<sup>(8)</sup> um aumento no valor de pH da solução resultou no declínio das atividades das espécies  $FeH_2PO_4^{2+}$ ,  $FeHPO_4^+$  ocasionando também com o aumento do pH aumento das atividades das espécies  $HPO_4^{2-}$ ,  $KHPO_4^-$  ocasionando assim um aumento no

índice de saturação da espécie  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  levando a precipitação.<sup>(8)</sup> Todavia o valor de pH da solução é um importante fator para a precipitação da espécie  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Na Figura 6 é demonstrada a porcentagem de remoção do elemento fósforo dada à variação de concentração de ácido sulfúrico observando-se a maior porcentagem de remoção na concentração de 0,2 M.



**Figura 6.** Porcentagem de remoção de fósforo na amostra de minério de ferro de granulometria média de 150 micrometros após lixiviação com ácido sulfúrico durante 20 min a 605 rpm em temperatura ambiente.

## 4 DISCURSÃO

### 4.1 Efeito da Concentração do Ácido Sulfúrico

Segundo Young-Shi et al.<sup>(5)</sup> a lixiviação ácida é um método eficaz para remover fósforo a partir de minérios de ferro sendo o ácido sulfúrico o ácido mais eficaz para desfosforização.

O mecanismo de lixiviação ácida pode ser resumido conforme Equação 9.<sup>(5)</sup>



Na Figura 6 é demonstrado ser 0,2 M o valor da concentração de ácido sulfúrico onde há maior porcentagem de remoção do elemento fósforo em amostras minério de ferro atingindo o valor de 24,56% de remoção do elemento. De acordo com a Equação 9 é necessário a interação de 20 íons  $\text{H}^+$  para a reação de desfosforação do minério de ferro, todavia quanto mais for dissociado o ácido melhor a remoção de fósforo fato constatado pelo gráfico das Figuras 6 e 4b. Segundo Arrouvela et al.<sup>(9)</sup> a acidez da primeira dissociação do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apenas envolve a formação das espécies  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{HOSO}_3^-$ , não havendo a formação das espécies  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . A hidratação do dímero  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$  sempre conduz a formas iônicas. Íons simétricos de  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  não são gerados mesmo que os íons hidrogênio sejam solvatados. A dissociação torna-se mais fácil em sistemas maiores onde há um aumento no número de moléculas de água ou mesmo aumento no número de moléculas de ácido sulfúrico.<sup>(9)</sup> Sendo o grau de ionização de ácidos e bases fracas crescente com a diluição é constatada que quanto mais concentrada estiver a solução ácida, mais o equilíbrio tende a não dissociação e quanto mais diluído for a solução mais o equilíbrio tende à dissociação ácida como demonstrado na Figura 3 onde são demonstradas as porcentagens de dissociações teóricas e porcentagens de moléculas do ácido sulfúrico não dissociados sendo visto que o valor de concentração de 0,2 M ocorreu um pequeno decréscimo na porcentagem de dissociação mas um pequeno aumento nas

moléculas de ácido sulfúrico não dissociado em comparação ao valor de concentração de 0,1 M onde ocorre uma grande porcentagem de moléculas não dissociadas porém nessa concentração a quantidade de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  não foi suficiente para a obtenção de uma taxa significativa de formação de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Todavia foi demonstrado na Tabela 4 que houve um incremento de 74% no valor da concentração da espécie  $\text{H}_3\text{O}^+$  em solução de ácido sulfúrico na concentração ácida a 0,2 M em relação à concentração ácida a 0,1 M sendo 0,2 M o valor onde se obtém íons  $\text{H}^+$  suficiente para um melhor rendimento de reação para formação de ácido fosfórico. Com o aumento da concentração ácida acima de 0,2 M há um aumento pequeno da concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  todavia há um grande aumento da espécie acida não dissociada  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Com o aumento da concentração a espécie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em altas concentrações formam grupos entre si utilizando-se de moléculas de água. Bandy e Lanni<sup>(10)</sup> estudaram a espécie  $[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_3]_2$  e eles descobriram que este aglomerado é neutro. Outro estudo realizado por Kusaka, Wang e Seinfeld<sup>(11)</sup> tem sido feito em ácido sulfúrico altamente hidratado  $[(\text{H}_2\text{SO}_4)_{1-3}(\text{H}_2\text{O})_{100-300}]$ . Usando a simulação de Monte Carlo eles verificaram que o ambiente desempenha um papel chave para a nucleação sendo a dissociação de moléculas de ácido sulfúrico favorecida com a adição de moléculas de água. Para o dímero de ácido sulfúrico, foi constatado que a dissociação ocorre quando o número de moléculas de água é elevada (240  $\text{H}_2\text{O}$ ) e quando não há nenhuma molécula de água entre o dímero. Segundo Arrouvela, Viossatb e Minota<sup>(9)</sup> a hidratação do dímero  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$  sempre leva a formas iônicas. O aumento da concentração de ácido sulfúrico leva a uma elevação do número da espécie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Sendo uma espécie neutra não dissociada em solução tal elevação do número de espécies leva à dificuldade na difusão dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  para o interior da partícula de minério de Ferro a 150 micrometros diminuindo assim o rendimento reacional de formação de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  onde o qual pode ser observado na Figura 6 onde o valor de concentração 0,2 M leva a uma melhor porcentagem de remoção de fósforo na amostra de minério de ferro. Gooden et. al.<sup>(3)</sup> assinalou em seu trabalho que a concentração de ácido sulfúrico para remoção do teor de fósforo em minério de ferro foi de 0,2 M.

## 5 CONCLUSÃO

Com o objetivo de estudar a remoção de fósforo em minério de ferro da região do quadrilátero ferrífero, Brasil, foi elaborada uma avaliação da modelagem físico - química da dissociação do ácido sulfúrico e as seguintes conclusões foram tiradas:

- no licor de lixiviação em valores baixo de pH há dissociação dos ácidos sulfúrico e fosfórico seguida de formação de vários sais ferrosos todavia com o incremento do valor de pH há consequente precipitação do sal  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- a lixiviação do minério de ferro é extremamente dependente da dissociação do ácido sulfúrico gerada no licor de lixiviação;
- a concentração de 0,1 M de ácido sulfúrico possui grande porcentagem de moléculas dissociadas porém a baixa concentração ácida leva a um número pequeno de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  em solução não ocorrendo assim uma taxa significativa de formação de ácido fosfórico em consequência não ocorrendo porcentagem significativa de remoção do elemento fósforo;
- o aumento da concentração do ácido sulfúrico leva a uma formação de moléculas não dissociadas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que em conjunto com moléculas de sais formados em solução aquosa levam a dificuldade no contato dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$

nas partículas de minério de ferro com tamanho granulométrico de 150 micrômetro em consequência não ocorrendo uma porcentagem significativa de remoção do elemento fósforo; e

- foi observada a concentração de 0,2 M como a concentração de ácido sulfúrico onde ocorre a melhor taxa de remoção do elemento fósforo em minério de ferro dada sua boa dissociação, elevada concentração de íons  $H_3O^+$  e baixa formação de espécies neutras  $H_2SO_4$  em solução aquosa.

## 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.

## REFERÊNCIA

- 1 DAMASCENO, C. E. Disponibilidade, suprimento e demanda de minérios para metalurgia. Rio de Janeiro: Série estudos e documentos, v.1 Cetem/MCT, 2007.145p
- 2 VIEIRA, C. B.; ROSIÈRE, A. C.; PENA E. Q.; SESHADRI, V. S.; ASSIS, P. S.; avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: uma análise crítica. Revista Escola de Minas vol.56 n°. 2 Ouro Preto, p.40- 42 Abr - Junho. 2003
- 3 GOODEN, J. E. A.; WALKER, W. M.; ALLEN, R. J A chemical process for dephosphorisation of iron ore, Proceedings of National Chemical Engineering Conference, Queensland , p. 21-33. out 1979
- 4 CHENG, C.Y.; MISRA, V.N.; CLOUGH, J.; MUN, R. Dephosphorisation Of Western Australian Iron Ore By Hydrometallurgical Process Div. of Minerals, PO Box 90, Bentley, WA 6982, Australia, p. 1024 – 1025 Maio-abril de 1999.
- 5 YONG-SHI, J, JIANG, YONG-BIN, Y,; QIAN, L,; GUANG-HUI, G; YU-FENG Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching , School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, China. Junho 2006
- 6 FORSSBERG R, ASOLFSSON G. Dephosphorisation of high-phosphorus iron ores by means of acid leaching[J]. Erzmetal, 1981, p 316–322
- 7 Diluição de Ostwald Disponível em; <<http://www.infoescola.com/fisico-quimica/lei-da-diluicao-de-ostwald>>. Acesso em 20 de Dez de 2011.
- 8 ZHANG, T; DING Li, HONG QIANG REN, ZHITAO GUO, JING TAN; Thermodynamic modeling of ferric phosphate precipitation for phosphorus removal and recovery from wastewater State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, PR China. Junh. 2009
- 9 ARROUVELA, C, VIOSSAT B.V, MINOTA, C; Theoretical study of hydrated sulfuric acid: clusters and periodic modeling Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7616 UPCM/CNRS, boîte 137, Université Pierre et Marie Curie, Place Jussieu, Paris. Dez 2004.
- 10 BANDY A.R, LANNI, J.C ; J. Phys. Chem. A 102. 1998.
- 11 KUSAKA I, WANG S. G, SEINFELD J. H; J. Chem. Phys. 108. 1998 6829.