

LEANDRO NAKANISHI HARAGUSHIKU

ESTUDO DA PERDA DE MASSA NA REDUÇÃO DE  
HEMATITA EM MAGNETITA EM FUNÇÃO DO TEMPO

São Paulo  
2013

LEANDRO NAKANISHI HARAGUSHIKU

**ESTUDO DA PERDA DE MASSA NA REDUÇÃO DE  
HEMATITA EM MAGNETITA EM FUNÇÃO DO TEMPO**

São Paulo  
2013

LEANDRO NAKANISHI HARAGUSHIKU

**ESTUDO DA PERDA DE MASSA NA REDUÇÃO DE  
HEMATITA EM MAGNETITA EM FUNÇÃO DO TEMPO**

Trabalho de formatura apresentado à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia Metalúrgica e  
de Materiais.

Orientador:  
Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

São Paulo  
2013

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador, Professor Doutor Marcelo Breda Mourão, pela orientação e paciência para que este trabalho fosse concluído.

Ao doutor Alberto Eloy Anduze Nogueira por tornar possível e viável a execução de todas as etapas dos experimentos e pela ajuda na parte teórica.

Ao Professor Doutor Cyro Takano por fazer parte da banca examinadora.

Aos queridos amigos, Fernando T. M. R. da Silva, Rafael G. Pimenta, Thiago P. Nagasima, Valmir B. Martins pela paciência, apoio, ajuda e suporte para que este texto fosse concluído e, claro, em todo o processo acadêmico por qual estive passando.

À minha querida Tatiana Sayuri Higuchi Esasika, que é uma pessoa muito especial, apoiando e me dando suporte para que continuasse em frente.

E, por fim, à toda minha família que sempre me deram forças para não desistir.

## RESUMO

Este trabalho consiste em estudar uma alternativa ao processo de concentração do minério de ferro por flotação utilizado pela Vale S.A.. Um processo alternativo tem por objetivo produzir um menor passivo ambiental sendo, se possível, economicamente viável. A redução de hematita para magnetita para posterior separação magnética foi o processo de concentração escolhido com o intuito de minimizar os rejeitos úmidos da flotação. O método apresentaria ainda a vantagem de produzir a ganga seca, a qual é de fácil armazenamento e não necessita de nenhum tratamento químico para ser descartado. O valor da perda de massa em função do tempo da reação de redução parcial da hematita foi calculado e comparado ao valor experimental. A partir da comparação foi idealizado um experimento de correção para verificar a influência do excesso de massa no experimento inicial. Os resultados foram então comparados com a literatura.

**Palavras-chave:** Redução. Hematita. Magnetita. Minério de Ferro. Meio Gasoso. Perda de Massa. Cinética.

## ABSTRACT

This work consists in to study an alternative to the process of concentration of iron ore by flotation, used by Vale S.A.. An alternative method aims to produce a lower environmental liability and, if it's possible, economically viable. The reduction of hematite to magnetite for magnetic separation was the subsequent process of concentration chosen with the goal of minimizing the flotation tailings damp. The method would present the advantage of producing the dry tailings. The value of weight loss in function of time of partial reduction reaction of hematite was calculated and compared to experimental values. From the comparison was designed an correction experiment to verify the influence of the excessive of mass in the initial experiment. The results were then compared with the literature.

**Keywords:** Reduction. Hematite. Magnetite. Iron Ore. Gaseous Environment. Weight Loss. Kinetics.

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	7
OBJETIVO.....	8
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 Flotação.....	11
2.2 Redução da hematita em magnetita .....	12
2.2.1 Termodinâmica da redução .....	12
2.2.2 Cinética da redução .....	14
2.2.2.1 Efeito da temperatura .....	14
2.2.2.2 Efeito da composição dos gases .....	17
2.2.2.3 Efeito do tamanho da partícula do minério de ferro .....	18
2.3 Separação magnética .....	18
MATERIAIS E MÉTODOS .....	20
3.1 Materiais .....	20
3.2 Equipamentos .....	24
3.3 Procedimento experimental.....	28
3.3.1 Segurança.....	28
3.3.2 Preparação do Ensaio .....	28
3.3.3 Ensaio .....	29
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
4.1 Resultados .....	30
4.1.1 Cálculo da perda de massa teórica .....	30
4.1.2 Dados da secagem das amostras .....	33
4.1.3 Dados da perda de massa .....	33
4.2 Discussão.....	39
CONCLUSÕES .....	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	42

## INTRODUÇÃO

A crescente preocupação ambiental tem gerado mudanças na consciência das grandes empresas da metalurgia e da mineração. A Vale S.A., grande empresa brasileira, tem investido recursos em pesquisas com o intuito de gerar mudanças nos seus processos produtivos para que sejam mais sustentáveis. Para atingir este objetivo, a Vale investe no uso de tecnologias que propiciam a geração de menos rejeitos, consomem menos energia e geram um menor passivo ambiental (1).

O foco dessas pesquisas é a melhoria do processo produtivo do minério de ferro e pelotas, os quais correspondem a maior parte da receita operacional da empresa (2). O processo usual de concentração de minério de ferro é feito por concentração gravimétrica e/ou operações por meios úmidos, gerando rejeitos que necessitam de descarte (3).

No Brasil, mais especificamente na Vale, a flotação (4), método por via úmida utilizado para concentração do minério de ferro, é o processo escolhido para o estudo de diminuição de rejeitos (3).

Uma possibilidade para diminuição dos rejeitos é a substituição da flotação como processo de concentração por outros métodos menos nocivos ao meio ambiente. A concentração magnética é um desses métodos, considerando que a hematita é paramagnética e pode ser facilmente reduzida à magnetita, que é ferrimagnética (3).

O Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT POLI) desenvolve um novo processo para concentração de minério de ferro por via seca. Esse processo consiste em reduzir a hematita para magnetita para posterior concentração magnética (3).

O trabalho visa de uma forma geral o entendimento da reação de redução com o intuito de verificar a influência do tempo na perda de massa da reação.

## OBJETIVO

O processo de concentração de minério de ferro por via seca desenvolvido pelo PMT POLI possui o foco na reação de redução parcial da hematita para posterior separação magnética. O objetivo deste trabalho é o estudo da perda de massa na reação de redução da hematita em magnetita em função do tempo.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este trabalho é parte do desenvolvimento de um processo alternativo de concentração de minério de ferro, o qual visa reduzir os custos de produção e o volume dos rejeitos gerados (3).

A substituição da flotação como processo de concentração do minério de ferro é o atual objetivo do processo estudado pelo PMT POLI (3). Para entender-se as mudanças propostas pelo processo alternativo, serão apresentados de forma sucinta os fluxogramas do atual processo utilizado na empresa e do processo alternativo.

O atual processo de concentração do minério utilizado pela Vale S.A. é feito do seguinte modo:

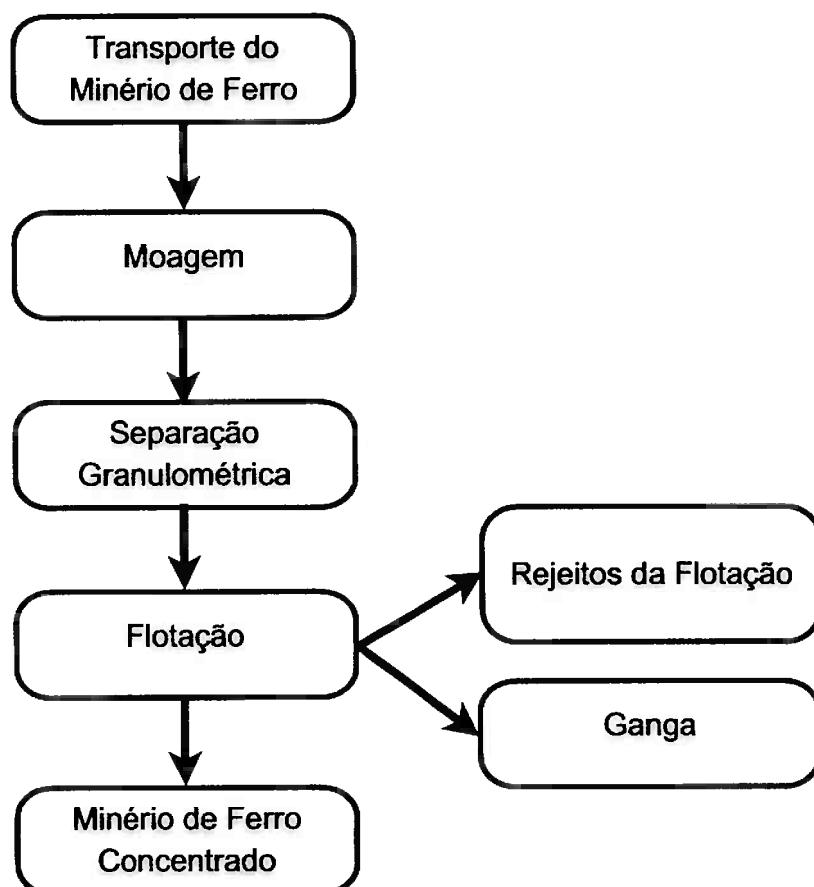


Figura 1: Fluxograma simplificado do processo atual de concentração de minério de ferro na Vale S.A.

O processo desenvolvido pelo PMT POLI visa reduzir os custos do atual processo da flotação e o impacto ambiental gerado pelos seus rejeitos. Sua estrutura é mostrada a seguir:

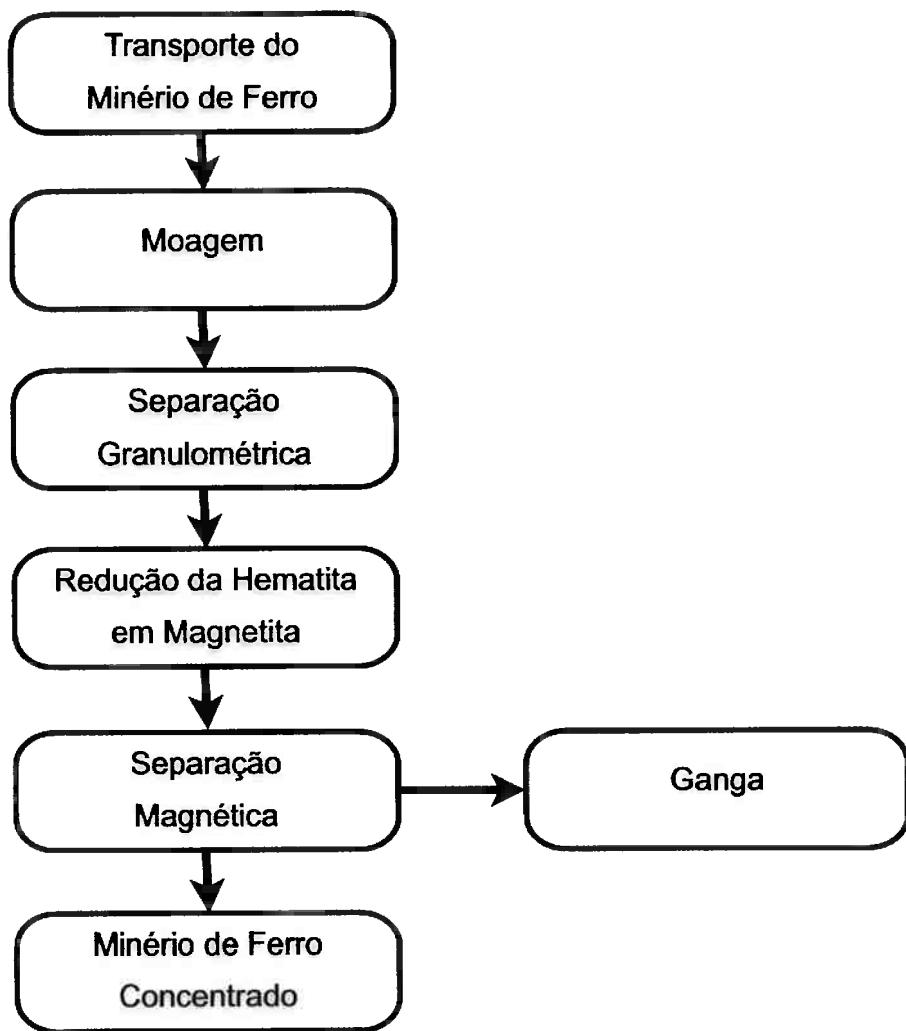


Figura 2: Fluxograma simplificado do processo desenvolvido pelo PMT.

Os fluxogramas apresentados nas figuras 1 e 2 mostram as diferenças entre os processos da Vale S.A. e o desenvolvido pelo PMT. A seguir serão discutidos os conceitos teóricos relevantes sobre a flotação e a sua alternativa: a redução da hematita em magnetita para posterior separação magnética.

## 2.1 Flotação

De acordo com a literatura, para a flotação de minério de ferro, onde há grande quantidade de quartzo (Sílica,  $\text{SiO}_2$ ), existem diversas rotas desse processo sendo as principais:

- Flotação aniônica reversa de quartzo ativado;
- Flotação aniônica direta de óxidos de ferro e,
- Flotação catiônica reversa de quartzo.

Na flotação aniônica direta de óxidos de ferro utiliza-se ácidos graxos como coletores, porém a depressão de quartzo é um desafio a ser vencido. E também há a flotação aniônica reversa de quartzo ativado que era utilizada quando não havia aminas à disposição dos tratadores de minérios e era bem menos eficiente (4).

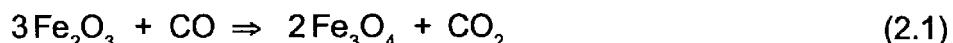
A flotação catiônica reversa foi desenvolvida pela agência *United States Bureau of Mines* (USBM) na década de 1950, em Minnesota. Essa rota é a mais utilizada no mundo (4), pois em estudos com os minérios de ferro da própria Vale S.A., feitos por pesquisadores idôneos (5), comparou-se a eficiência entre as rotas catiônicas e aniônicas reversas e conclui-se que para grãos muito finos (menores que 10  $\mu\text{m}$ ) a rota de flotação aniônica reversa é mais eficiente, enquanto que para grãos mais grosseiros a rota de flotação catiônica reversa é a melhor opção. Como a Vale trabalha com grãos mais grosseiros, a catiônica é a opção mais adequada.

Na flotação catiônica reversa, o quartzo é flotado com éter aminas parcialmente neutralizadas com ácido acético. Nessa rota, utiliza-se éter aminas para fazer a espuma da flotação de sílica e também amido de milho gelatinizado como depressor dos óxidos de ferro (4). O grande problema encontrado atualmente é o conteúdo de óleo no amido de milho, pois esse é um inibidor de espuma que afeta a eficiência da flotação.

Além disso, éter aminas possuem um armazenamento mais complexo, motivo pela qual a Vale quis pesquisar meios secos para concentrar o minério de ferro.

## 2.2 Redução da hematita em magnetita

Para que a etapa de separação magnética apresente bom rendimento é necessário a transformação da hematita ( $Fe_2O_3$ ) para magnetita ( $Fe_3O_4$ ). A equação balanceada de redução que representa essa transformação é mostrada abaixo:



A seguir será discutida a influência de diversos fatores na termodinâmica e na cinética da reação de redução.

### 2.2.1 Termodinâmica da redução

Rao e Lopéz (6) estudaram o diagrama de fases do sistema Ferro-Carbono-Oxigênio (Fe-C-O) juntamente com a curva da reação de Boudouard apresentados a seguir:

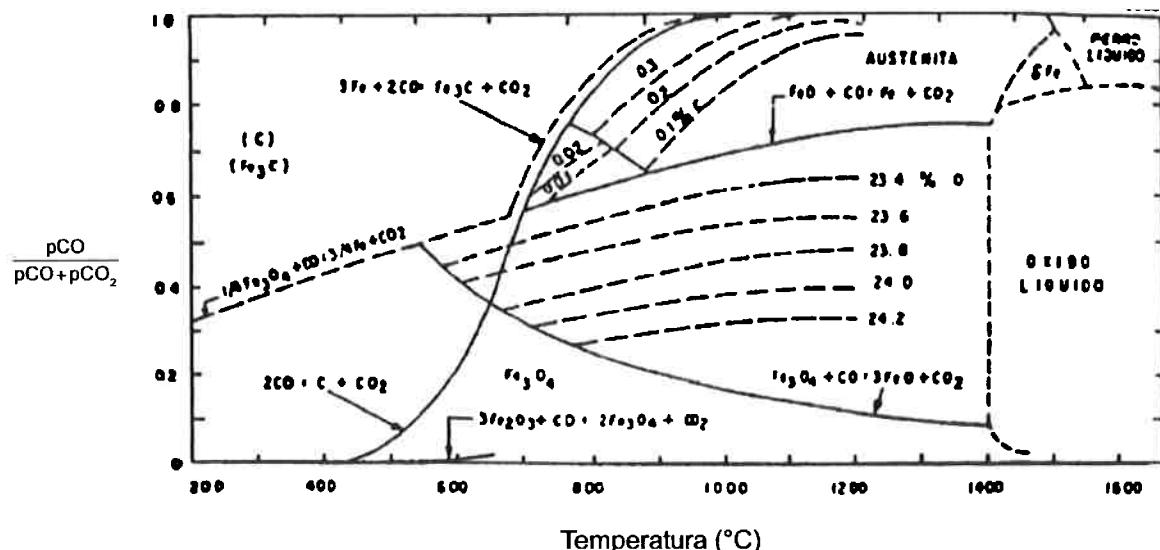


Figura 3: Sistema Fe-C-O sobreposto à reação de Boudouard mostrando as diferentes fases presentes em função da temperatura e composição dos gases (6).

O estudo de Rao e Lopéz mostra a grande região de estabilidade da magnetita. Considerando a equação 2.1, localizada na parte inferior da Figura 3, para a redução de hematita em magnetita as temperaturas devem estar abaixo dos 700 °C (6).

O diagrama a seguir apresenta as regiões de estabilidade do ferro, da wustita, da magnetita e da hematita em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio na mistura gasosa em equilíbrio com as fases sólidas (7).

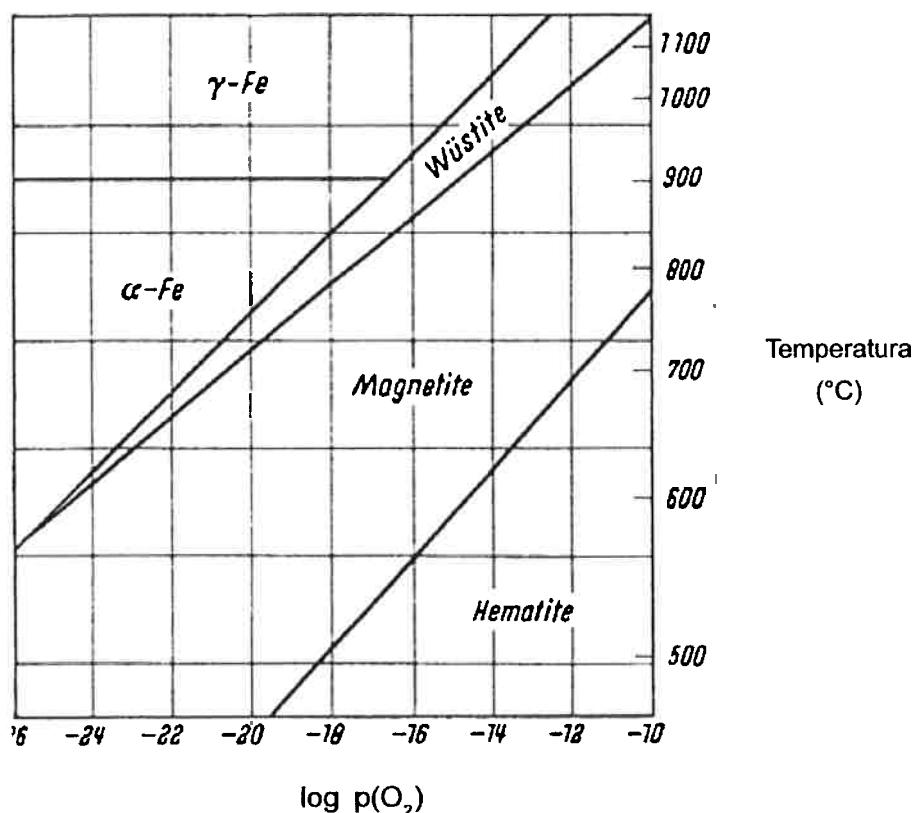


Figura 4: Regiões de estabilidade termodinâmica do ferro, wustita, magnetita e hematita em função da temperatura e da pressão parcial do oxigênio (7).

A partir da Figura 4 pode-se verificar a estabilidade da wustita a temperaturas superiores a 570 °C. Para otimizar a recuperação do ferro, é necessário evitar a formação de material não magnético (por exemplo, a fase wustita). Sendo assim, a redução da hematita deve ocorrer a temperaturas inferiores a essa.

Vale ressaltar que quando se utiliza temperaturas abaixo de 570 °C há, ainda, a possibilidade da magnetita ser reduzida também a wustita. Como a reação de redução da hematita em magnetita é exotérmica, ela pode gerar energia suficiente para que a redução para wustita, que é uma reação endotérmica, ocorra (8).

### 2.2.2 Cinética da redução

A cinética de redução de hematita em magnetita depende da temperatura, da composição dos gases e do tamanho da partícula do minério de ferro. Os efeitos destas variáveis será discutido a seguir.

#### 2.2.2.1 Efeito da temperatura

A cinética da redução é afetada diretamente pela temperatura, pois a mesma influencia no mecanismo de controle da reação. Segundo Bradshaw e Matyas (9), temperaturas inferiores a 800 °C apresentam a reação na interface dos grãos (sólido-gás) seguindo o modelo de núcleo não reagido diminuindo de tamanho com o tempo.

Além disso, nessas temperaturas onde ocorre a chamada “redução à baixa temperatura”, há a formação de uma magnetita porosa. Já em temperaturas maiores (acima de 850 °C), a magnetita formada é livre de poros, possui uma espessura variável e crescimento desordenado (9).

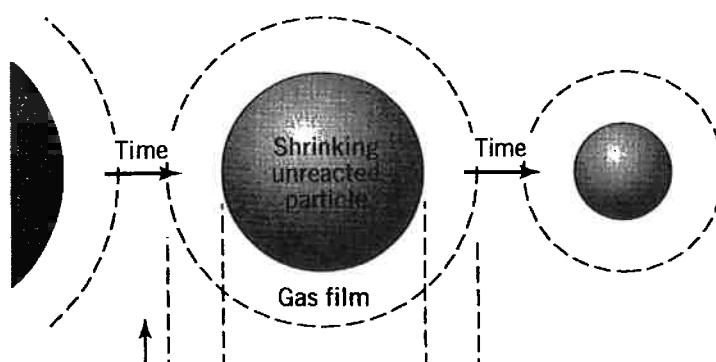


Figura 5: Modelo do núcleo não reagido diminuindo de tamanho com o tempo.

Retirado de Levenspiel (10).

A figura 5 representa o modelo do núcleo não reagido (10) sugerido por Bradshaw e Matyas para baixas temperaturas (9).

Bahgat (11), em seu estudo sobre a morfologia da magnetita durante a redução de hematita a 800 °C e atmosfera formada por CO/CO<sub>2</sub>, confirma as afirmações de Bradshaw e Matyas (9). Existe a ocorrência de um mecanismo de reação misto em temperaturas mais altas (reação química na interface e difusão no estado sólido) e o modelo de núcleo não reagido diminuindo com o tempo formando magnetita porosa com a mesma taxa de crescimento em todas as direções.

Um estudo publicado em 1983 por Ünal e Bradshaw (12) mostra a influência da temperatura na cinética da reação de redução da hematita em magnetita para uma pressão de CO de 0,104 atmosfera (Pressão total = 1atm).

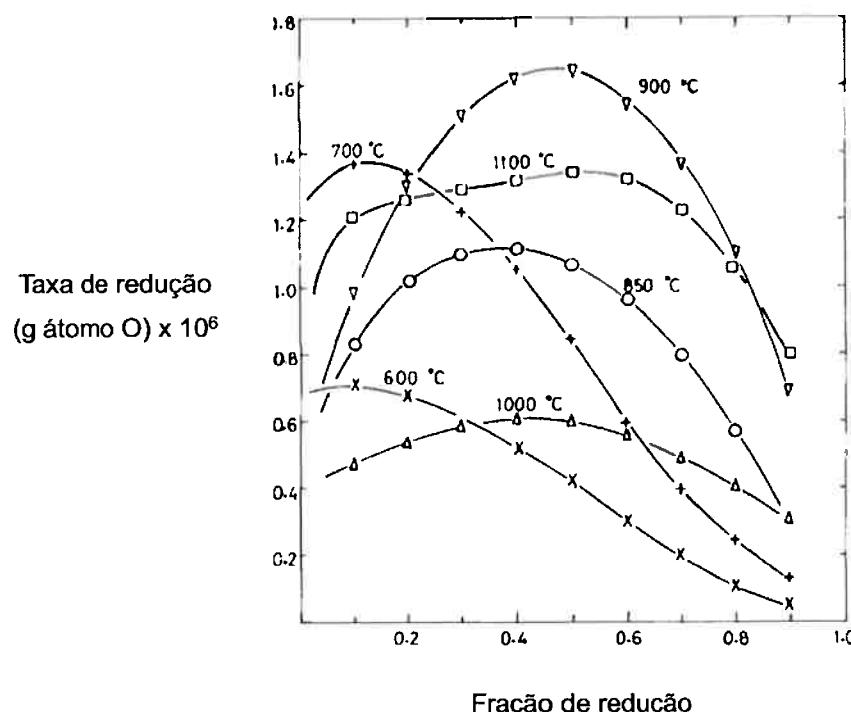


Figura 6: Influência da temperatura na cinética da reação a pressão parcial de CO de 0,104 atm (pressão total = 1 atm) (12).

Os comportamentos diferentes para temperaturas relativamente próximas são explicados pelos diferentes mecanismos de reação ativados (12).

Em 1990, outro estudo sobre os mecanismos do crescimento dos poros publicado por Matthew, Cho e Hayes (13) evidenciou a influência da temperatura na cinética da reação de redução. O estudo apresenta as morfologias obtidas nos ensaios discutindo suas origens e os fatores considerados críticos para suas formações, entre eles a temperatura.

Habermann em 2000 (14), estudou o efeito da temperatura na velocidade de reação da redução da hematita para uma mistura de gás com 5% H<sub>2</sub>, 9% CO, 5% CO<sub>2</sub> e 31% N<sub>2</sub>. O resultado desse estudo pode ser visto a seguir:

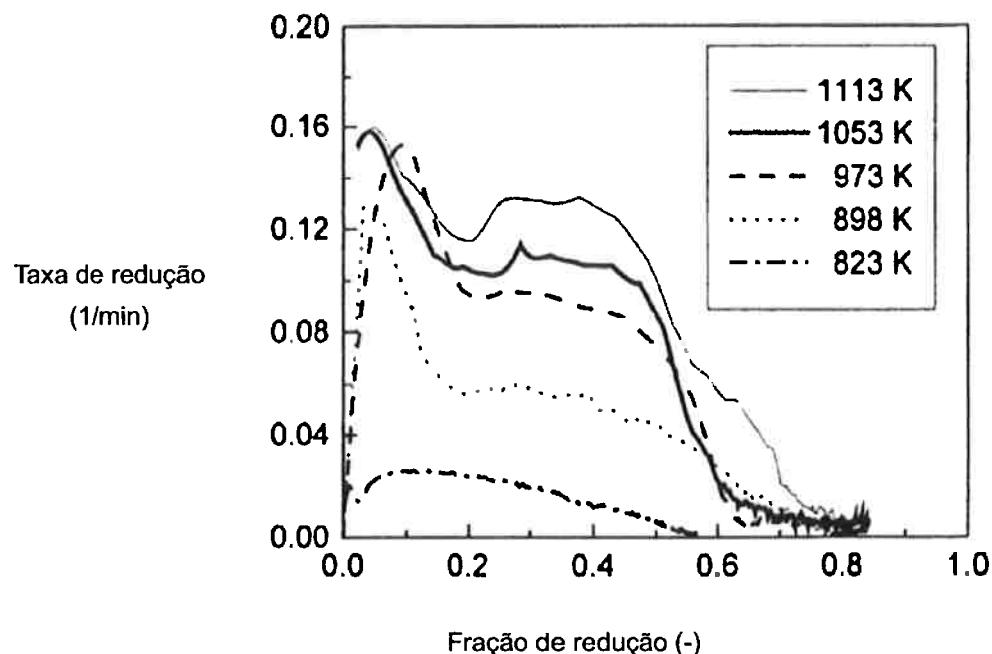
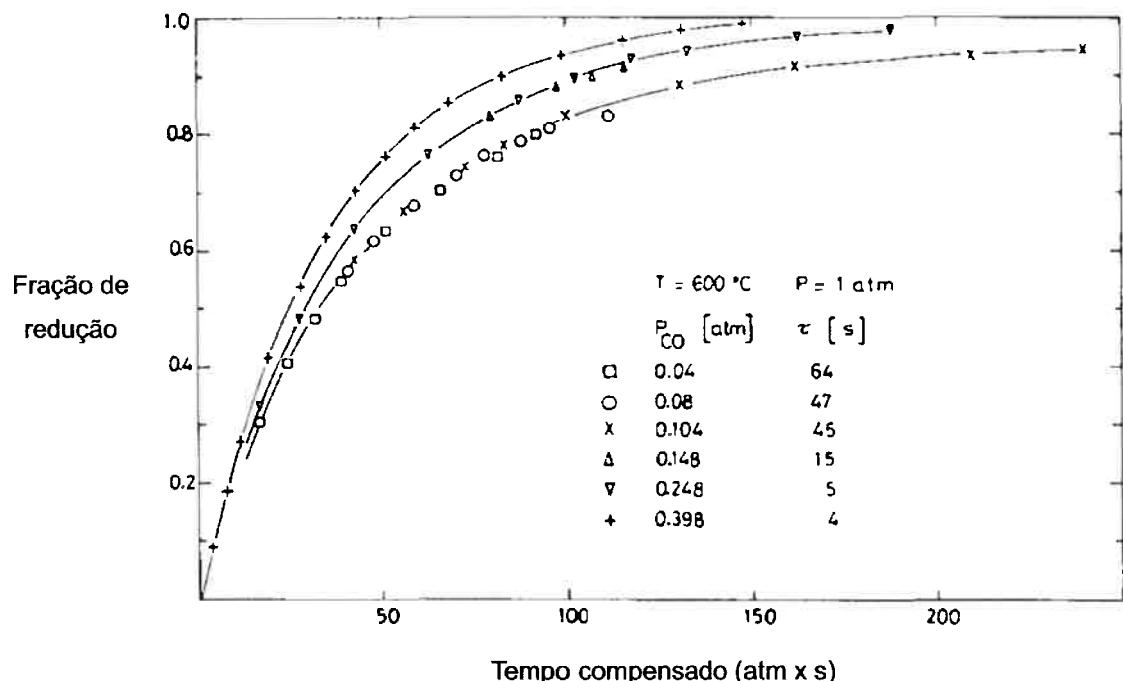


Figura 7: Efeito da temperatura na velocidade da reação de redução da hematita com uma mistura de gás de 55% H<sub>2</sub>, 9% CO, 5%CO<sub>2</sub>, 31% N<sub>2</sub> (14).

A Figura 7 mostra o efeito da temperatura na velocidade de redução da hematita com uma mistura gasosa de 5% H<sub>2</sub>, 9% CO, 5% CO<sub>2</sub> e 31% N<sub>2</sub> (14). Segundo Habermann, aumentando-se a temperatura de 550 °C para 625 °C acelera-se significativamente a redução da hematita, principalmente na sua fase inicial.

### 2.2.2.2 *Efeito da composição dos gases*

O efeito da composição dos gases utilizados na redução de hematita em magnetita foi o escopo de uma pesquisa publicada por Ünal e Bradshaw (12). Nessa pesquisa, atmosferas foram comparadas para verificar suas influências na reação de redução. As atmosferas escolhidas variavam a pressão parcial do gás CO. Os valores estavam compreendidos entre 0,04 atm até, aproximadamente, 0,4 atm de CO. O resultado pode ser observado abaixo:



A Figura 8 apresenta a fração de redução em função do tempo compensado. Verifica-se que para uma maior porcentagem de CO (maior pressão parcial) a fração de redução é maior para um mesmo tempo.

De acordo com Habermann (14), o aumento do gás CO na mistura gasosa CO/CO<sub>2</sub> acelera a velocidade da redução, como pode ser observado a seguir:

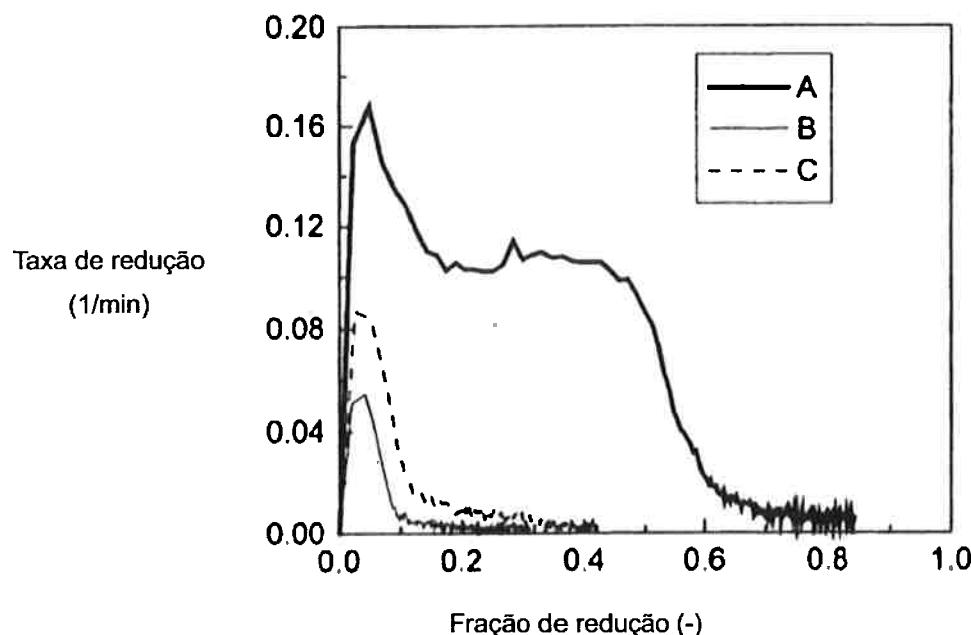


Figura 9: Efeito da composição do gás redutor na velocidade de redução à pressão de 1 bar e temperatura de 1053 K. A: 55%H<sub>2</sub>, 9%CO, 5%CO<sub>2</sub>. B: 20%CO, 2,5%CO<sub>2</sub>. C: 30%CO, 2,5%CO<sub>2</sub>. O balanço é N<sub>2</sub> (14).

Pela Figura 9, aumentando-se o teor de CO na mistura CO/CO<sub>2</sub> de 20% CO (curva B) para 30% CO (curva C), a velocidade de redução na fase inicial aumenta consideravelmente (14).

#### 2.2.2.3 *Efeito do tamanho da partícula do minério de ferro*

Segundo Kang (15) quanto maior a granulometria do minério de ferro menor é a velocidade da reação de redução parcial.

### 2.3 Separação magnética

A separação magnética é um método capaz de segregar materiais que possuem propriedades magnéticas de materiais não magnéticos (16).

Os principais processos de separação magnética (via úmida) são (16):

- separador magnético a úmido de alta intensidade (laboratorial);
- separador magnético tipo carrossel;
- separador de correias cruzadas;
- separador de rolo induzido e,
- separador tubo Davis.

O separador chamado tubo Davis é utilizado em laboratórios para análises de pequenas amostras. Ele é constituído por: um tubo de vidro; um conjunto de bobinas; um sistema de acionamento e suportes ajustáveis. O tubo Davis gera um campo magnético para fazer a separação de materiais magnéticos dos que não apresentam magnetismo (3).

Com este sistema consegue-se checar a quantidade de concentrados e rejeitos da planta, podendo determinar o grau de liberação, o índice de seletividade e o teor e a recuperação possíveis de serem obtidos (3).

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 Materiais**

A matéria-prima consiste de seis amostras de minério de ferro não concentrado discriminadas da seguinte forma:

- Itabirito Compacto de Conceição - 0,15 mm      Conceição - 0,15
- Itabirito Compacto de Conceição - 1,00 mm      Conceição - 1,00
- Itabirito Mariana Fábrica Nova - 0,15 mm      Mariana - 0,15
- Itabirito Mariana Fábrica Nova - 1,00 mm      Mariana - 1,00
- Itabirito Goethítico Alegria - 0,15 mm      Alegria - 0,15
- Itabirito Goethítico Alegria - 1,00 mm      Alegria - 0,15

As características das matérias-primas são dadas por meio das análises granulométricas e das análises químicas cedidas pela empresa Vale S.A. A seguir, estão as análises de cada amostra estudada.

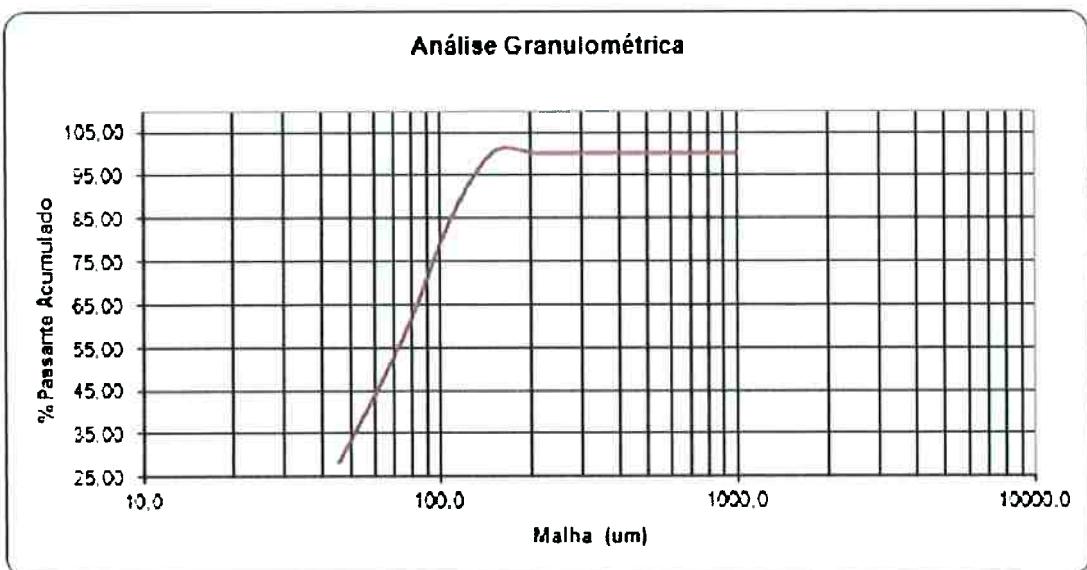


Figura 10: Análise granulométrica do Itabirito Compacto de Conceição - 0,15 mm.

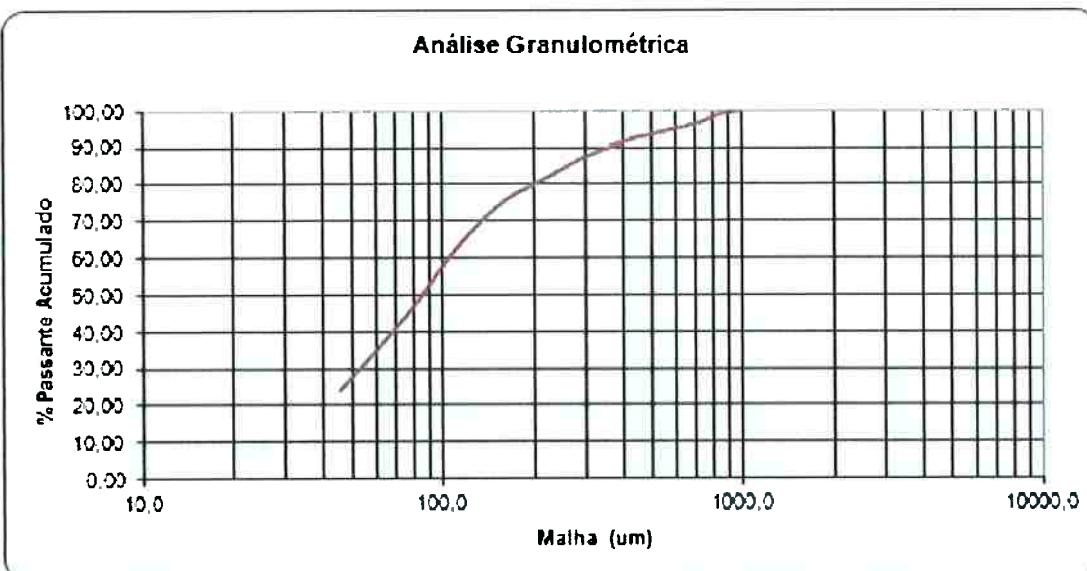


Figura 11: Análise granulométrica do Itabirito Compacto de Conceição - 1,00 mm.

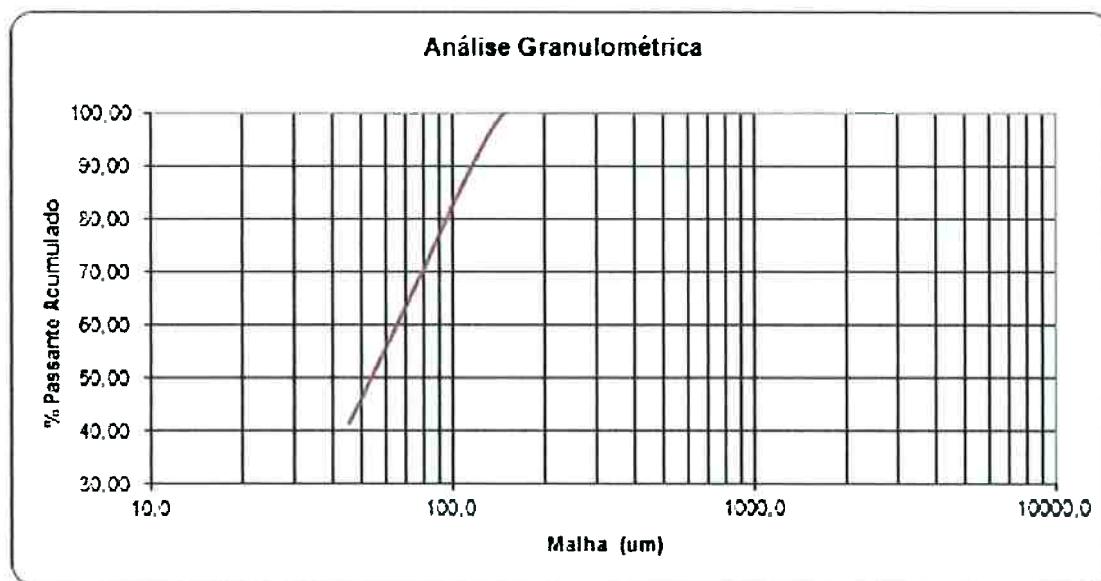


Figura 12: Análise granulométrica do Itabirito Mariana Fábrica Nova - 0,15 mm.

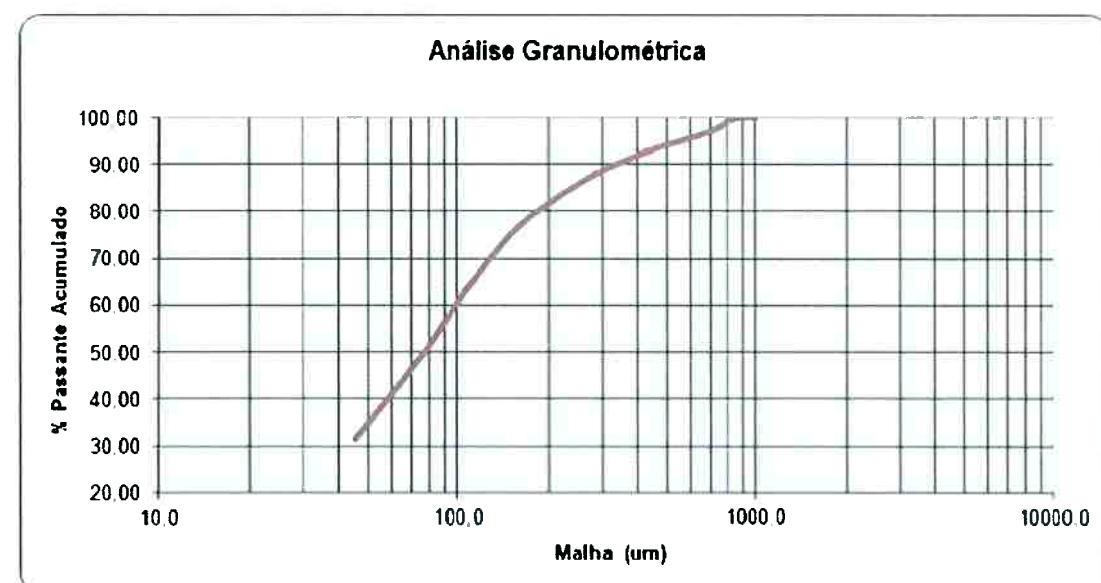


Figura 13: Análise granulométrica do Itabirito Mariana Fábrica Nova - 1,00 mm.

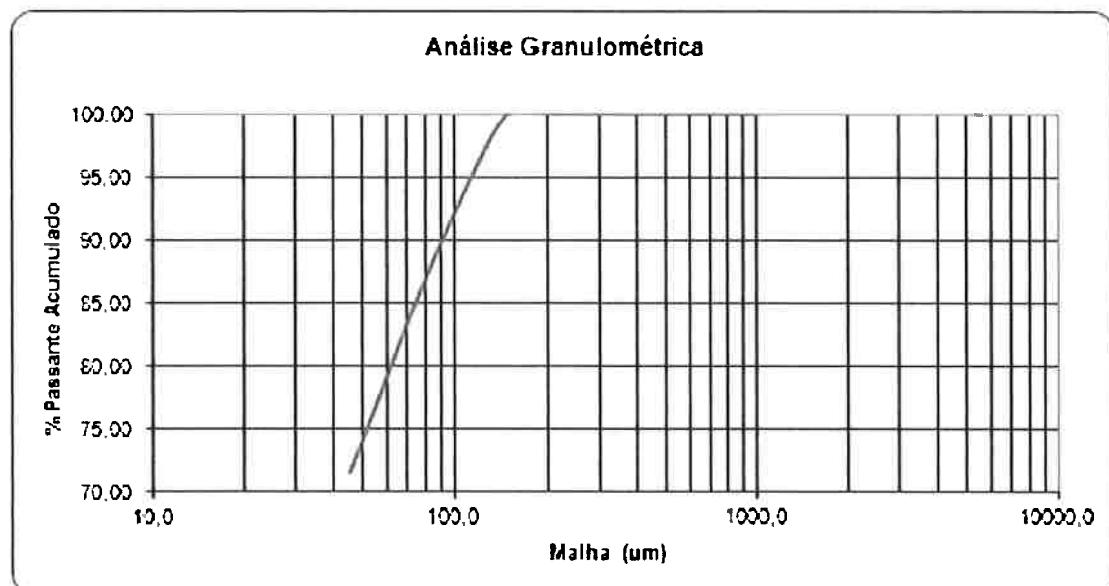


Figura 14: Análise granulométrica do Itabirito Goethítico Alegria - 0,15 mm.

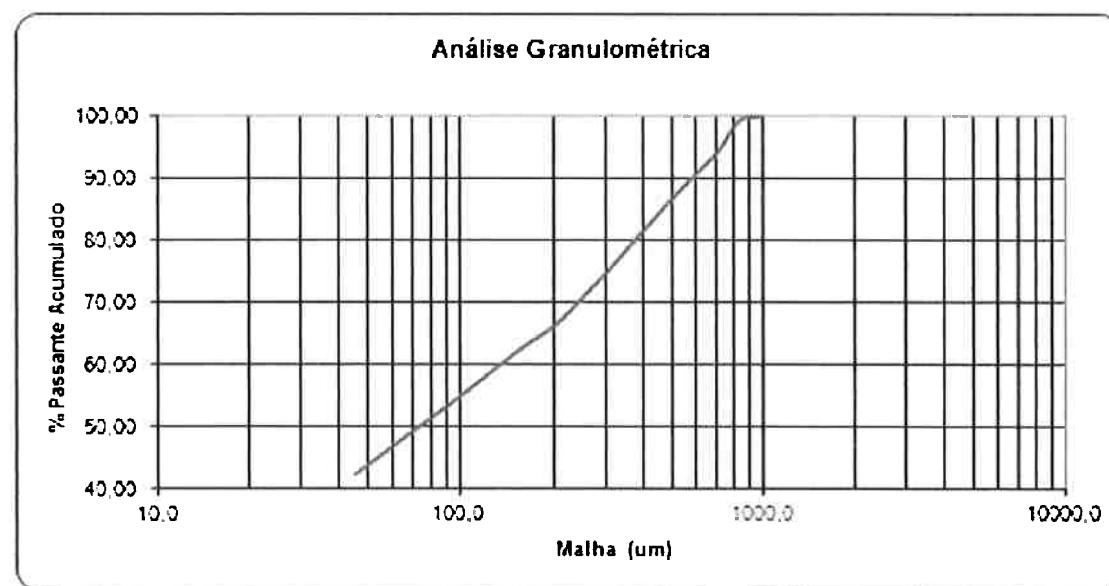


Figura 15: Análise granulométrica do Itabirito Goethítico Alegria - 1,00 mm.

Tabela 1: Composição química e densidade das amostras de minério de ferro não concentrado.

Minério	Fe	SiO <sub>2</sub>	P	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	PPC	$\rho$ (g/ml)
<b>Conceição - 0,15</b>	44,92	32,9	0,018	1,04	0,077	0,087	0,021	0,099	0,76	3,98
<b>Conceição - 1,00</b>	40,65	38,7	0,02	1,08	0,103	0,099	0,03	0,102	0,86	3,82
<b>Mariana - 0,15</b>	36,93	44,72	0,034	0,73	0,022	0,04	0,001	0,029	1,21	3,64
<b>Mariana - 1,00</b>	38,28	42,15	0,039	0,72	0,026	0,037	0,001	0,01	1,43	3,68
<b>Alegria - 0,15</b>	55,51	6,59	0,076	2,39	0,199	0,179	0,009	0,063	10,57	3,88
<b>Alegria - 1,00</b>	54,57	8,24	0,075	2,04	0,337	0,127	0,009	0,036	10,48	3,92

Observação 1: Valores sem unidade definida são referentes a porcentagens mássicas.

Observação 2: PPC: Perda Por Calcinação.

### 3.2 Equipamentos

Os equipamentos empregados nos experimentos foram:

- Forno de resistências;
- Balança de precisão;
- Cilindro de gás contendo CO/CO<sub>2</sub> na proporção 20/80% e,
- Medidor de CO para segurança.

A seguir, são apresentadas as fotos dos equipamentos e, também, um esquema do experimento como um todo.



Figura 16: Visão geral do sistema do experimento. Vista do forno de resistências, sistema de contrapesos e escada que dá acesso a balança de precisão no topo da estrutura.



Figura 17: Forno de resistências utilizado no experimento.



Figura 18: Balança de precisão localizada na parte superior da estrutura.



Figura 19: Detalhe da parte superior do forno.  
Região de entrada da amostra e saída dos gases.

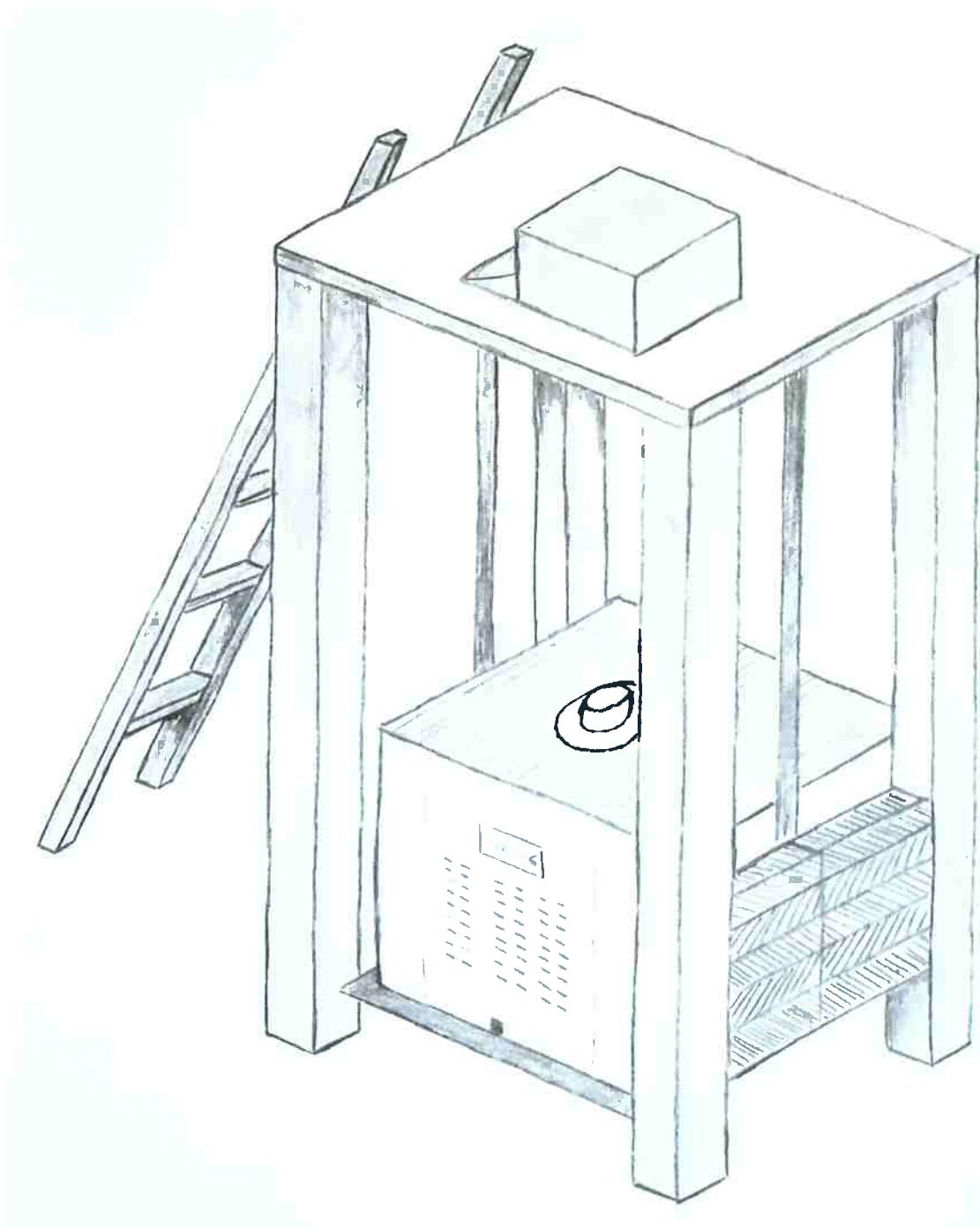


Figura 20: Desenho esquemático do aparato do experimento.

### **3.3 Procedimento experimental**

Para que o objetivo deste estudo seja alcançado, cuidados devem ser tomados para que não haja riscos de acidentes com os cilindros, risco de queda da escada que dá acesso à balança de precisão, vazamentos de gás (atmosférica tóxica do experimento), imprecisões nas medidas entre outros. A seguir, serão listados os cuidados tomados na preparação do experimento.

#### **3.3.1 Segurança**

A segurança é vital para o desenvolvimento do experimento. Sendo assim, alguns cuidados foram tomados a fim de evitar eventuais problemas de segurança. Inicialmente verifica-se a estabilidade da escada que dá acesso à balança de precisão no topo da estrutura.

A seguir, verifica-se as travas de segurança do cilindro contendo a mistura gasosa CO/CO<sub>2</sub> e se há ocorrência de vazamento no mesmo. Vale ressaltar que a toxicidade da mistura gasosa contendo 20% de CO e 80% de CO<sub>2</sub> é extremamente alta. Além da verificação do cilindro, também são abertas portas e janelas para que haja circulação de ar e diluição da mistura gasosa caso ocorra um possível vazamento da atmosfera do experimento. Além disso é fixado, próximo a saída dos gases, um medidor de CO para que o sistema seja desligado caso o nível de CO ultrapasse 100 p.p.m (partes por milhão).

#### **3.3.2 Preparação do Ensaio**

Concluídos os procedimentos de segurança, inicia-se a preparação do ensaio. O primeiro passo é a conexão de um arame de super liga para conectar a balança de precisão ao cadinho utilizado no experimento. Feita essa conexão, o próximo passo é a preparação do forno de resistências. Liga-se o mesmo ajustando a temperatura interna para 500 °C e injeta-se gás nitrogênio (N<sub>2</sub>), que é inerte, para efetuar a limpeza da atmosfera interna do forno (tempo aproximado de 5 minutos). A temperatura de 500 °C foi escolhida a fim de evitar a formação da wustita.

Após a limpeza, coloca-se o minério de ferro no cadinho e desloca-se o forno, para a posição do experimento, para secagem da amostra dentro do cadinho. O tempo de secagem da amostra é de aproximadamente 15 minutos que corresponde a balança de precisão não apresentar variação na massa da amostra.

### **3.3.3 *Ensaio***

Para dar início ao experimento, então, abre-se a válvula do cilindro contendo a mistura gasosa CO/CO<sub>2</sub>, ajustando-se a vazão para 55 mL/min (mililitros por minuto). A cada três minutos mede-se a massa de minério presente no cadinho até o tempo de 45 minutos, totalizando assim 16 medições.

A vazão da mistura gasosa CO/CO<sub>2</sub> é a velocidade relativa gás-sólido neste experimento. Como a vazão é mantida constante em todos os experimentos, a velocidade relativa não se altera e, por isso, não será considerada como uma variável de análise, assim como a pressão do sistema que também não será considerada, pois os experimentos ocorrem sempre a pressão atmosférica (1,0 atm). Já o tamanho da partícula do minério de ferro pode ser considerado, pois foram utilizadas duas granulometrias diferentes nos experimentos.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão mostrados e analisados os resultados obtidos nos experimentos. As origens dos minérios e as suas diferentes granulometrias terão as suas influências estudadas e, as alterações para confirmação dos dados serão explicadas. Ao final, será discutida a perda de massa na redução parcial de hematita em magnetita pelo método desenvolvido pelo PMT POLI.

### 4.1 Resultados

Foram realizados experimentos para avaliar a redução de hematita em magnetita. Cada um dos 6 experimentos utilizou uma das 6 amostras de minério de ferro (citadas anteriormente) cedidas pela Vale S.A.

#### 4.1.1 *Cálculo da perda de massa teórica*

Para efeito de comparação com os dados de perda de massa obtidos nos experimentos, a seguir, será ilustrado os cálculos da perda de massa teórica.

O cálculo da perda de massa teórica é baseado na equação 2.1 onde toda a hematita do sistema é transformada em magnetita.

Considerando, inicialmente, as massas molares da hematita e da magnetita, tem-se:

Massas molares:

$$\begin{aligned}\text{Fe}_2\text{O}_3 &= 2.56 + 3.16 \Rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 = 160 \text{ g/mol} \\ \text{Fe}_3\text{O}_4 &= 3.56 + 4.16 \Rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 = 232 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

Ajustando-se os coeficientes estequiométricos, a perda de massa em porcentagem é dada por:

$$\% \text{ Perda de Massa} = \frac{\text{Massa Hematita} - \text{Massa Magnetita}}{\text{Massa Hematita}} \cdot 100\%$$

$$\% \text{ Perda de Massa} = \frac{3.160 - 2.232}{3.160} \cdot 100\%$$

$$\% \text{ Perda de Massa} = \frac{480 - 464}{480} \cdot 100\%$$

$$\% \text{ Perda de Massa} = 3,3\%$$

O valor da perda de massa teórica (em porcentagem) para a reação de redução total de hematita em magnetita é de 3,3%.

A partir desse valor, calcula-se a perda de massa teórica para cada amostra de minério utilizada no experimento.

**Base de cálculo: 100 gramas**

Cálculo da porcentagem de Ferro e Oxigênio na hematita:

$$\% \text{Fe no } \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Massa Ferro}}{\text{Massa Hematita}} \cdot 100\% \Rightarrow \% \text{Fe no } \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{112}{160} \cdot 100\% = 70\%$$

$$\Rightarrow \% \text{O no } \text{Fe}_2\text{O}_3 = 30\%$$

Cálculo da massa de hematita na amostra x:

$$\text{Massa } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ amostra x} = \text{Massa Fe amostra x} \cdot \frac{1}{0,7}$$

Cálculo da massa de magnetita na amostra x:

$$\text{Massa } \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ amostra x} = \text{Massa } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ amostra x} \cdot (1 - 0,033)$$

Cálculo da massa de ganga na amostra x:

$$\text{Massa Ganga} = 100 \text{ g} - \text{Massa Fe}_2\text{O}_3 \text{ amostra x}$$

Cálculo do produto total:

$$\text{Massa Total do produto} = \text{Massa Ganga} + \text{Massa Fe}_3\text{O}_4 \text{ amostra x}$$

Cálculo da perda de massa:

$$\% \text{ Perda de Massa} = [100 \text{ g} - \text{Massa Total do produto}] \cdot 100\%$$

A seguir estão listados os valores de perda de massa teórica para cada uma das seis amostras estudadas.

Tabela 2: Dados da perda de massa téorica (em porcentagem mássica).

Minério	% Fe	% Perda de Massa na Redução Total
Conceição - 0,15	44,92%	2,1%
Conceição - 1,00	40,65%	1,9%
Mariana - 0,15	36,93%	1,7%
Mariana - 1,00	38,28%	1,8%
Alegria - 0,15	55,51%	2,6%
Alegria - 1,00	54,57%	2,6%

#### 4.1.2 Dados da secagem das amostras

A seguir são mostrados os dados da secagem das amostras.

Tabela 3: Valores da secagem das amostras.

	<b>Mariana -0.15</b>	<b>Mariana -1.00</b>	<b>Conceição -0.15</b>	<b>Conceição -1.00</b>	<b>Alegria -0.15</b>	<b>Alegria -1.00</b>
<b>Massa Minério Úmido</b>	7,0850	7,9240	9,6089	8,0870	5,2700	5,8100
<b>Massa Minério Seco</b>	7,0300	7,8590	9,5859	8,0430	4,7350	4,8920
<b>Diferença entre Minério Úmido e Seco (%)</b>	0,8%	0,8%	0,2%	0,5%	10,2%	15,8%
<b>% Umidade do Minério</b>	0,1%	0,1%	0,2%	0,1%	1,4%	2,9%

Observação: Valores de % Umidade do Minério retirado do relatório técnico:

Processo de Concentração a Seco de Minério de Ferro (3).

#### 4.1.3 Dados da perda de massa

As medições realizadas nos experimentos geraram diversos dados sobre a perda de massa do material carregado no cadinho. Esses dados são mostrados a seguir:

Tabela 4: Valores do experimento de perda de massa.

Tempo (min)	Mariana -0.15 m (g)	Mariana -1.00 m (g)	Conceição -0.15 m (g)	Conceição -1.00 m (g)	Alegria -0.15 m (g)	Alegria -1.00 m (g)
0	7,040	7,859	9,586	8,043	4,735	4,892
3	7,038	7,847	9,581	8,042	4,732	4,888
6	7,038	7,839	9,585	8,033	4,732	4,884
9	7,035	7,827	9,581	8,035	4,730	4,870
12	7,031	7,836	9,575	8,028	4,729	4,869
15	7,028	7,822	9,574	8,017	4,727	4,865
18	7,028	7,825	9,573	8,016	4,725	4,864
21	7,017	7,821	9,571	8,000	4,725	4,862
24	7,018	7,815	9,566	7,997	4,724	4,862
27	7,015	7,813	9,565	7,997	4,723	4,860
30	7,013	7,813	9,564	7,995	4,724	4,860
33	7,011	7,811	9,565	7,996	4,722	4,859
36	7,012	7,808	9,563	7,995	4,721	4,859
39	7,009	7,807	9,563	7,995	4,719	4,858
42	7,007	7,806	9,563	7,993	4,719	4,858
45	7,001	7,805	9,561	7,979	4,717	4,857
Fora	6,998	7,825	9,552	7,993	4,619	4,779

Observação 1: O tempo inicial (0 min) é referente ao minério seco.

Observação 2: Os dados apresentados na tabela representam apenas a massa de minério que restava no cadinho (desconsiderando a massa do mesmo).

Tabela 5: Valores do experimento de perda de massa (em porcentagem).

Tempo (min)	Mariana -0.15	Mariana -1.00	Conceição -0.15	Conceição -1.00	Alegria -0.15	Alegria -1.00
0	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
3	0,03%	0,15%	0,05%	0,01%	0,06%	0,08%
6	0,03%	0,25%	0,01%	0,12%	0,06%	0,16%
9	0,07%	0,41%	0,05%	0,10%	0,11%	0,45%
12	0,13%	0,29%	0,11%	0,19%	0,13%	0,47%
15	0,17%	0,47%	0,13%	0,32%	0,17%	0,55%
18	0,17%	0,43%	0,14%	0,34%	0,21%	0,57%
21	0,33%	0,48%	0,16%	0,53%	0,21%	0,61%
24	0,31%	0,56%	0,21%	0,57%	0,23%	0,61%
27	0,36%	0,59%	0,22%	0,57%	0,25%	0,65%
30	0,38%	0,59%	0,23%	0,60%	0,23%	0,65%
33	0,41%	0,61%	0,22%	0,58%	0,27%	0,67%
36	0,40%	0,65%	0,24%	0,60%	0,30%	0,67%
39	0,44%	0,66%	0,24%	0,60%	0,34%	0,70%
42	0,47%	0,67%	0,24%	0,62%	0,34%	0,70%
45	0,55%	0,69%	0,26%	0,80%	0,38%	0,72%

Observação 1: O tempo inicial (0 min) é referente ao minério seco.

Observação 2: A porcentagem de perda de massa é calculada como:

$$\% \text{ perda de massa} = \frac{(\text{massa inicial} - \text{massa instantânea})}{\text{massa inicial}} \cdot 100\%$$

Onde: massa inicial é a massa dentro do cadiño após a secagem;

massa instantânea é a massa lida na balança de precisão.

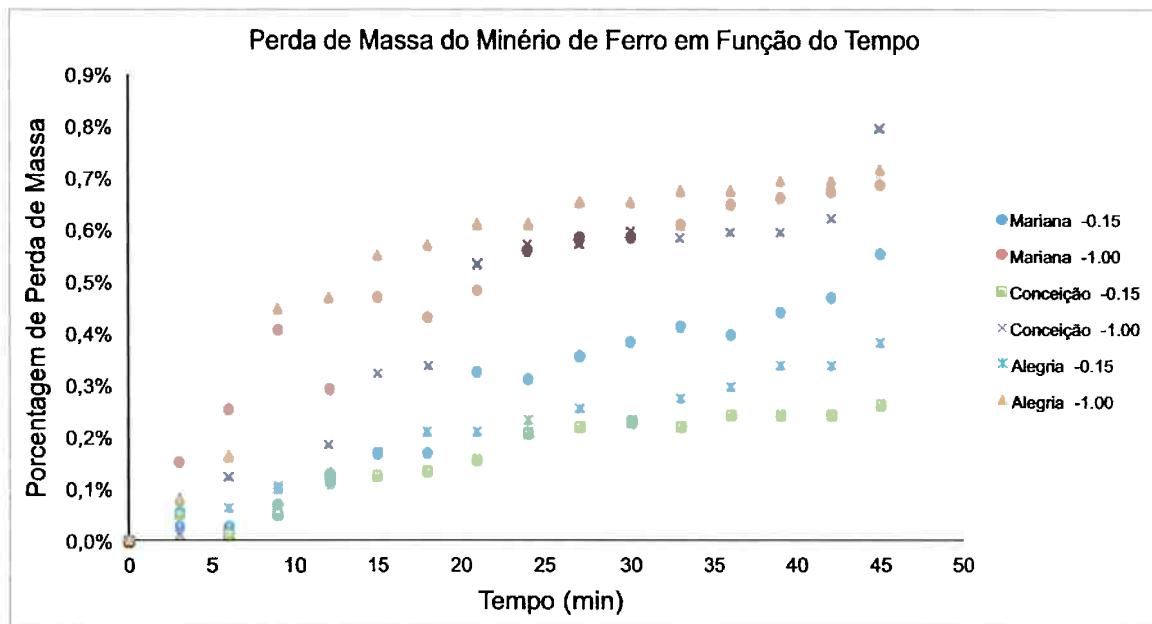


Figura 21: Gráfico da perda de massa em função do tempo das seis amostras de minérios de ferro cedidas pela Vale S.A.

Após realizar os experimentos, nota-se que a porcentagem de perda de massa dos experimentos foi muito abaixo do valor teórico calculado e, também, que todos os minérios mais finos tiveram uma menor perda de massa (Figura 21).

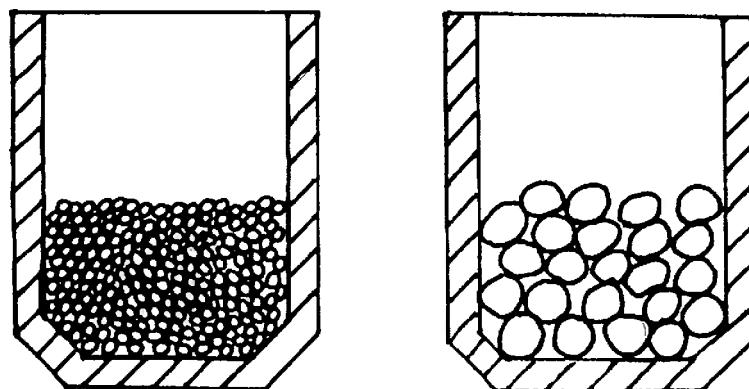


Figura 22: Desenho esquemático mostrando corte transversal do cadiño carregado com minério de ferro. À esquerda: minério de granulometria -0,15 mm e à direita: -1,00mm.

Esse fenômeno pode ser explicado a partir do desenho esquemático da Figura 22. Os minérios que possuem granulometria menor podem bloquear ou minimizar a passagem do gás CO nas camadas inferiores à superfície. Sendo assim, a reação se dá, preferencialmente, na superfície. Já em granulometrias maiores tem-se mais espaço para o gás CO passar e reagir com a hematita.

Para verificar se o gás CO foi o reagente limitante, a seguir, tem-se o cálculo estequiométrico da quantidade de hematita que poderia ser reduzida dada a quantidade de CO.

Inicialmente calcula-se o volume total de gás CO no experimento:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Onde: P = pressão total (atm);

V = volume do sistema (L);

n = número de moles do elemento;

R = constante universal dos gases (atm.L/mol.K);

T = temperatura (K).

$$\frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{P} = \frac{0,082 \cdot 773}{1}$$

$$V = 63,386 \text{ L / mol de CO}$$

Para calcular o volume total de gás CO acumulado durante o experimento calcula-se o valor total gás:

$$45 \text{ min de ensaio} \cdot \frac{55 \text{ mL}}{1 \text{ min}} = 2,475 \text{ L degás CO / CO}_2$$

O valor total de gás CO é obtido da relação da mistura gasosa 20% de CO e 80% de CO<sub>2</sub>:

$$2,475 \text{ L degás} \cdot 20\% \text{ CO} = 0,495 \text{ L CO}$$

O número de moles total de CO na mistura é:

$$0,495 \text{ L CO} \cdot \frac{1 \text{ mol CO}}{63,386 \text{ L}} = 0,0078 \text{ mol CO}$$

Considerando a equação 2.1, os coeficientes estequiométricos mostram que para cada mol de CO reagem 3 moles de hematita. Assim a massa total de hematita que pode reagir é:

$$0,0078 \text{ mol CO} \cdot \frac{3 \text{ moles Fe}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol CO}} \cdot \frac{160 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} = 3,748 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$$

Conclui-se que há possibilidade da vazão da mistura gasosa ser, sim, o limitante da reação, porém a morfologia da partícula pode ter contribuído para esse resultado.

Com o intuito de verificar o efeito do excesso de massa nos experimentos prévios, dois novos experimentos foram realizados com uma massa bem menor de minério (aproximadamente 5% da massa dos experimentos anteriores) e apenas com a granulometria de -0.15 mm.

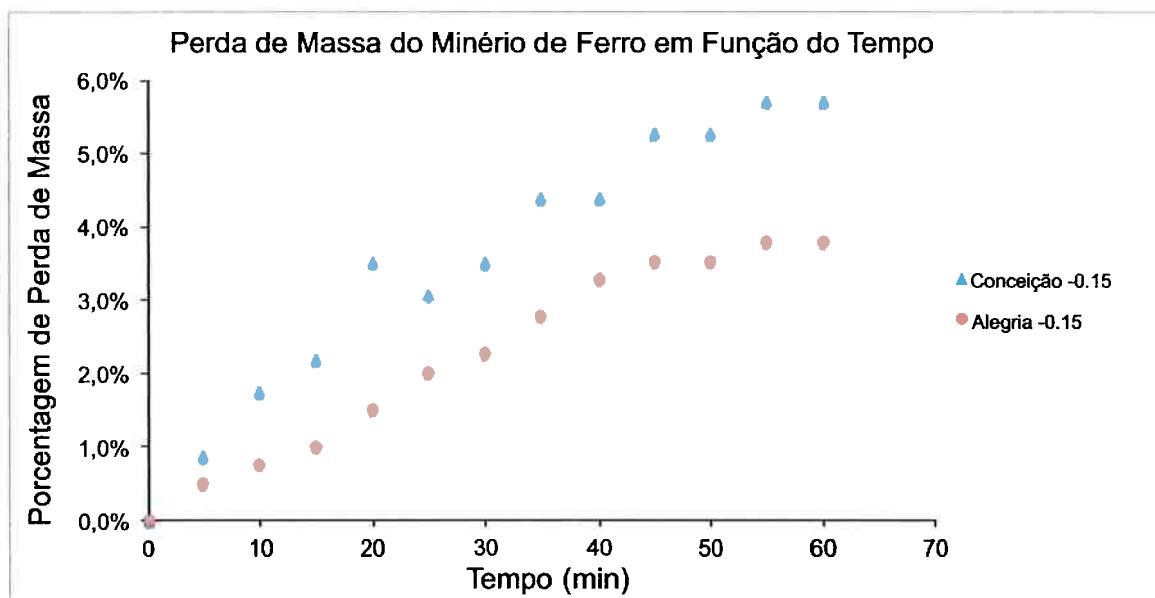


Figura 23: Gráfico da perda de massa em função do tempo de duas amostras selecionadas de minério de ferro para validação da hipótese do cálculo teórico.

Na Figura 23 consegue-se observar que no experimento de correção houve um aumento significativo na porcentagem de perda de massa na redução, inclusive maior do que o valor teórico calculado.

Segundo Srinivasan e Sheasby (17), pela teoria de termodinâmica, a wustita não se forma até que haja toda a redução parcial de hematita, ou seja, enquanto existir hematita não haverá formação da wustita. Entretanto pela teoria cinética, pode-se ter hematita e wustita coexistindo no mesmo sistema em camadas diferentes. Há possibilidade de, no experimento de correção, ter ocorrido a redução da hematita em magnetita e, também, a redução da magnetita em wustita. Este fato poderia explicar a maior perda de massa obtida no experimento de correção frente ao valor de perda de massa teórica calculada.

## 4.2 Discussão

A partir dos dados obtidos nos 6 experimentos pode-se verificar:

- Mudança de coloração do material;
- Material resultante apresenta magnetismo e,
- Considerável perda de massa do material presente no cadinho.

Inicialmente, o minério de ferro cedido pela empresa Vale S.A. é de uma coloração marrom clara, logo após o experimento, a coloração aproxima-se da cor negra.

Além da visível mudança na coloração do material resultante no cadinho, pode-se com um simples ímã comum verificar o magnetismo existente no mesmo após o experimento.

Na tabela 3 é possível observar os valores da secagem das amostras de minérios. O valor da diferença de umidade entre os minérios secos e úmidos obtido nos experimentos pode explicar a grande discrepância no valor da umidade dos

minérios fornecida pela empresa. O minério da mina de Alegria apresenta uma maior diferença na umidade entre os minérios secos e úmidos quando comparada a umidade fornecida, pois o mesmo apresenta uma maior perda por calcinação (como pode ser visto na Tabela 1).

As tabelas 4 e 5, presentes na seção 4.1.3, mostram a considerável perda de massa ocorrida durante o experimento. Os gráficos contidos nas figuras 21 e 23 evidenciam valores de perda de massa entre 0,6 a 0,7% para minérios de granulometria - 1,00 mm e valores bem menores para os minérios de - 0,15 mm (em torno de 0,2 a 0,5%). Essa discrepância pode ser atribuída a menor área de contato com a atmosfera gasosa no caso dos minérios com granulometria menor. As partículas menores diminuem ou impedem completamente a passagem da mistura gasosa para as regiões abaixo da superfície livre do cadinho (Figura 22), como há uma menor área de contato ocorre uma menor transformação de hematita em magnetita e, consequentemente, uma menor perda de massa.

Devido as grandes diferenças entre o cálculo teórico da perda de massa e o valor obtido experimentalmente, o ensaio de correção visou a verificação da influência do tamanho da partícula de minério na conversão de hematita em magnetita. Deste experimento confirma-se que as partículas menores dificultam a difusão da atmosfera gasosa nas regiões abaixo da superfície de material dentro do cadinho e, por isso, propiciam uma menor transformação da hematita em magnetita.

A partir dos gráficos obtidos, nota-se uma tendência quase linear para o comportamento da perda de massa em função do tempo nos primeiros minutos de ensaio e é possível observar o início da estabilização da perda de massa no ensaio da correção que não era perceptível nos ensaios anteriores. Essa estabilização já era esperada conforme demonstra a Figura 8.

## CONCLUSÕES

Algumas conclusões podem ser tiradas dos resultados dos 8 experimentos:

- A redução de hematita em magnetita por via seca é possível e de fácil obtenção, mas cuidados devem ser tomados devido a atmosfera tóxica envolvida;
- O tamanho da partícula influí diretamente no rendimento dessa transformação e,
- A perda de massa apresenta um comportamento quase linear no início da reação e posterior estabilização a partir dos 60 minutos de ensaio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VALE S.A. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://www.vale.com/brasil/PT/aboutvale/sustainability/waste/Paginas/default.aspx>>. Acesso em: 16 de fev. 2013;
- [2] VALE S.A. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://www.vale.com/brasil/PT/business/mining/iron-ore-pellets/Paginas/default.aspx>>. Acesso em: 16 de fev. 2013;
- [3] NOGUEIRA, A.E.A; DE PAULA, N.N; GONTIJO, C.; TAKANO, C; SILVA, G.F.B.L.; TAGUSAWA, S.Y.; MOURÃO, M.B. Processo de Concentração a Seco de Minério de Ferro. São Paulo: POLI-USP, 2012, 71 p. Relatório Técnico;
- [4] CHAVES, A.P. (Editor). **Teoria e prática do tratamento de minérios: a flotação no Brasil**. São Paulo: Signus Editora, 2009. 2<sup>a</sup> Edição. v. 4, p. 355-367. ISBN 9788587803382;
- [5] MA, X; MARQUES, M; GONTIJO, C. Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore. **International Journal of Mineral Processing**. n.100, 2011, p. 179-183;
- [6] RAO, M.N.; LOPÉZ, J.R. Precipitación del carbono y formación de carburos en el hierro esponja durante el proceso de reducción directa. **LatinAmerican Journal of Metallurgy and Materials**. v. 5, n.1, 1985, p. 52-61;
- [7] BOGDANDY, L.; ENGELL, H. The reduction of iron ores. **Verlag Stahleisen**. 1971, p. 18-30;
- [8] EDSTROM, J.O. The mechanism of reduction of iron oxides. **Journal of the Iron and Steel Institute**. Nov, 1953, p. 289-303;
- [9] BRAHSHAW, A.V.; MATYAS, A.G. Structural changes and kinetics in the gaseous reduction of hematite. **Metallurgical Transactions B**. v. 7B, mar. 1976, p. 81-87;
- [10] LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. John Wiley & Sons, 1999. 3<sup>a</sup> Edição. p. 577. ISBN 047125424X;
- [11] BAHGAT, M. Magnetite surface morphology during hematite reduction with CO/CO<sub>2</sub> at 1073K. **Materials Letters**. v. 61, 2007, p. 339-342;

- [12] ÜNAL, A.; BRAHSHAW, A.V. Rate processes and structural changes in gaseous reduction of hematite particles to magnetite. **Metallurgical Transactions B**. v. 14B, dec. 1983, p. 743-752;
- [13] MATTHEW, S.P.; CHO, T.R.; HAYES, P.C. Mechanisms of porous iron growth on wustite and magnetite during gaseous reduction. **Metallurgical Transactions B**. v. 21B, aug. 1990, p. 733-741;
- [14] HABERMANN, A.; WINTER, F.; HOFBAUER, H.; ZIRNGAST, J.; SCHENK, J. An experimental study on the kinetics of fluized bed iron ore reduction. **ISIJ International**. v.40, n. 10, 2000, p. 935-942;
- [15] KANG, H.W.; CHUNG, W.S.; MURAYAMA, T. Effect of iron ore size on kinetics of gaseous reduction. **ISIJ International**. v.38, n. 2, 1998, p. 109-115;
- [16] LUZ, A.B. (Editor); SAMPAIO, J.A. (Editor); FRANÇA, S.C.A. **Tratamento de minérios**. CETEM, 2010. 5<sup>a</sup> Edição. p. 367-395;
- [17] SRINIVASAN, M.V.; SHEASBY, J.S. A study of the reduction of hematite to magnetite using a stabilized zirconia cell. **Metallurgical Transactions B**. v. 12B, mar. 1981, p.177-185.