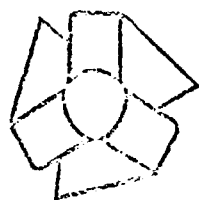


BR8920438
INIS-BR--15/15



1.º CONGRESSO DA ALAMET

Associação Latino-Americana de Metalurgia e Materiais
Asociación Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

METALURGIA E MATERIAIS PRESENTE E FUTURO

3.º COLÓQUIO LATINO-AMERICANO DE FADIGA E FRATURA DOS MATERIAIS

Carlos Moreira Mendes⁽²⁾
Isis Laponez da Silveira⁽³⁾
Wilfrid Keller Scwabe⁽⁴⁾

RESUMO

Utilizado com êxito para a pelletização a frio do concentrado fosfático de Patos de Minas, procurou-se testar a viabilidade do emprego do ácido fosfórico como li-gante químico para a aglomeração a frio do fosfato concentrado de Catalão. Os re-sultados desse trabalho, desenvolvido em termos comparativos, mostram que mesmo apresentando características diferentes daquelas do concentrado de Patos e des-de que mantidas as mesmas condições experimentais, o ácido fosfórico pode ser empregado até com vantagens para a aglomeração a frio do concentrado de Catalão.

ABSTRACT

After the good results obtained with the phosphoric acid as a binder in the chemical agglomeration of phosphate fines from Patos de Minas, it was tested the viability of using it in the agglomeration of phosphate fines from Catalão, which has different physical and chemical properties. As a result of this work, in spite of the differences observed in the two phosphates, it was concluded that for the same test conditions, the acid could be used with advantage in the chemical agglomeration of phosphates fines from Catalão, in comparison with Patos de Minas.

1. INTRODUÇÃO

A grande maioria dos minérios fosfáticos brasileiros apresenta como caracterís-tica comum um baixo teor de P_2O_5 recuperável⁽¹⁾, resultando disso a necessidade de submetê-los a operações de beneficiamento mineral das quais resulta um produ-to concentrado de granulação fina. Em processos de redução em fornos elétricos tais como na produção de fósforo elementar, liga Fe-P e termofosfato, além da granulometria é necessário que as matérias-primas apresentem também caracterís-ticas metalúrgicas adequadas (resistência mecânica e à abrasão, crepitação e de-gradação sob redução). Assim sendo, a aglomeração dos finos dos concentrados fosfáticos impõem-se como requisito essencial para a obtenção desses produtos via processos eletrotérmicos.

Por razões que se justificam plenamente em vista do panorama energético mundial, a aglomeração a frio vem impondo-se como uma rota promissora para o aproveita-mento racional dos finos de minérios. No que se refere aos finos de minérios

(1) Contribuição técnica a ser apresentada no 19 Congresso ALAMET

(2) Engenheiro, M.Sc., Cetec

(3) Engenheira, M.Sc., Cetec

(4) Engenheiro, Dr. Ing., UFMG

fosfáticos, a aglomeração por pelotização a frio empregando-se o ácido fosfórico como ligante químico apresenta-se como um processo cuja importância pode ser avaliada considerando-se suas principais vantagens: a eliminação da etapa de queima juntamente com os custos de investimento a ela associados e a utilização de um ligante contendo apenas o composto útil (P_2O_5) isento portanto, de elementos contaminantes aos processos de produção acima mencionados. Utilizado com sucesso para a pelotização a frio do concentrado fosfático de Patos de Minas⁽²⁾, procurou-se testar o processo para a aglomeração a frio de um outro tipo de fosfato. Para isso, desenvolveu-se um trabalho experimental, com o objetivo de estudar a viabilidade do emprego do ácido fosfórico para a aglomeração a frio do fosfato concentrado de Catalão. Os resultados desse trabalho foram analisados comparando-se, para uma mesma condição experimental, o poder ligante do ácido fosfórico em relação aos dois concentrados estudados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido de acordo com a seguinte metodologia, abrangendo dois itens de abordagem:

- . caracterização granulométrica e química dos concentrados de Patos de Minas e Catalão;
- . estudo comparativo de aglomeração concentrados fosfáticos - ácido fosfórico empregando-se briquetes e pelotas.

Quantidades de 100kg de cada concentrado foram preparadas para a retirada de amostras representativas com as quais realizou-se a análise granulométrica à úmido e as análises químicas qualitativa (espectrometria por fluorescência e difração de raios-X) e quantitativa (via úmida), sendo essas duas últimas executadas com os dois concentrados em suas distribuições granulométricas originais e com eles separados por faixas granulométricas de + 100 μ a - 12 μ m.

Para o estudo de aglomeração foram empregados inicialmente briquetes cilíndricos confeccionados a partir de misturas concentrados fosfáticos - ácido fosfórico, que foram preparadas manualmente utilizando-se gral e pistilo de louça.

Após homogeneização, as misturas foram colocadas em uma matriz cilíndrica de aço com 25mm de diâmetro e esta transferida para uma prensa Mohr-Federhaff-Losenhausen onde procedeu-se a prensagem do material sob carga de 500 kgf (aproximadamente 100 kgf/cm²). A composição da mistura foi calculada com base no peso da mistura seca (fosfato + ácido fosfórico) e o ácido adicionado via solução aquosa cuja concentração foi determinada em função da umidade pretendida. Após sua remoção da matriz, os briquetes foram submetidos a tratamentos térmicos pré-determinados e ensaiados na máquina universal de ensaios Instron, modelo 1125. A resistência mecânica desses corpos de prova foi medida a frio e determinada

através do teste de Tração por Compressão Diametral⁽¹⁾, que consiste em submeter-se o corpo de prova cilíndrico a um esforço de compressão aplicado em posições diametralmente opostas de sua superfície curva, calculando-se sua máxima resistência através de: $\sigma = 2P/\pi \phi L$

onde: σ = limite de resistência a tração simples (kgf/cm²)

P = carga máxima aplicada para a ruptura do corpo de prova (kgf)

ϕ = diâmetro do corpo de prova (cm)

L = altura do corpo de prova (cm)

Tendo em vista a variação na composição química de cada concentrado em função do tamanho médio de suas partículas, os briquetes foram utilizados com a finalidade de correlacionar essa variável com a tendência a reação química com o ácido fosfórico. Para isso, ambos concentrados foram separados por peneiramento a úmido, em faixas granulométricas sucessivas da escala US Tyler, de + 100 a + 400 #. Na primeira etapa, cada porção desse material foi utilizada diretamente para a confecção de briquetes. Na segunda procurou-se uniformizar a granulometria dos fosfatos, pulverizando separadamente o material contido em cada faixa granulométrica à uma granulometria final de - 400 #. Essa pulverização foi executada em Shatter-Box mantendo-se sob controle a quantidade de material (100g) e o tempo de pulverização (5 minutos). Em ambos os casos, os fosfatos separados por faixas granulométricas foram aglomeradas com 3.5% de ácido fosfórico 85% de concentração e os briquetes submetidos a secagem a 110°C durante 24 horas.

Após o trabalho de aglomeração com briquetes, a pelotização foi utilizada visando a obtenção e comparação de dados específicos de resistência mecânica de pelotas de ambos os concentrados aglomerados com o ácido fosfórico. Tratando-se de um estudo de natureza comparativa e considerando a grande diferença entre as granulometrias dos dois concentrados, procurou-se inicialmente ajustar a distribuição granulométrica do concentrado de Catalão àquela apresentada pelo concentrado de Patos de Minas. Para isso, utilizou-se do seguinte artifício: o concentrado de Catalão foi separado, por peneiramento a úmido, nas faixas de + 65 à + 400 # e as porções de material retidas em cada uma dessas granulometrias foram utilizadas para compor uma distribuição aproximadamente igual aquela do concentrado de Patos de Minas. A quantidade de material fino inferior a 400 #, foi gerada utilizando-se amostras do concentrado de Catalão submetidas a pulverização em moinho de disco. A distribuição granulométrica final foi composta misturando e homogeneizando as frações grossas com as quantidades necessárias de material pulverizado a - 400 #. Finalmente, os dois concentrados apresentando distribuições granulométricas praticamente coincidentes foram empregados para a produção de pelotas, em disco de laboratório, com as seguintes características: diâmetro de 50cm, profundidade de 15cm, velocidade de rotação de 27 rpm e inclinação de 45°. Para a confecção das pelotas de ambos os concentrados empregou-se

a solução ligante em um mesmo grau de concentração: 30% de ácido fosfórico 85% de concentração e 70% de água. Essa solução foi aspergida intermitentemente no disco durante o processo de formação das sementes e crescimento das pelotas utilizando recipientes contendo bicos de spray. Após sua retirada do disco, as pelotas foram tratadas termicamente em baixas temperaturas (50, 80 e 110°C) e mantidas durante 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 24 horas em cada temperatura. A resistência a compressão dessas pelotas foi medida na máquina Instron, de acordo com a norma ASTM-E-382-69T utilizando amostras de 20 pelotas para cada condição estudada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 encontram-se as curvas de distribuição granulométrica dos concentrados de Patos de Minas e Catalão obtidas através da análise granulométrica executada com amostras desses dois materiais em suas distribuições originais (como recebido). Como pode-se constatar, em relação a Catalão, o concentrado de Patos de Minas é um material consideravelmente mais fino com cerca de 54% de suas partículas abaixo de 400 μ , sendo que aproximadamente 20% encontram-se com tamanho inferior a 12 μ m. O peso específico de cada concentrado medido em picnômetro apresentou o valor médio de 3.20 (concentrado de Catalão) e 2.80 g/cm³ (concentrado de Patos). Os resultados das análises químicas dos dois concentrados são mostrados na tabela I onde se nota que os principais fatores de distinção são o teor de apatita (CaO, P₂O₅), SiO₂ e da perda ao fogo. Os baixos teores de CaO, P₂O₅ e F no concentrado de Patos de Minas refletem as perdas da apatita contida nas frações muito finas do fosfato resultante da eliminação das lamelas primárias durante seu processo de beneficiamento mineral. Os resultados das análises químicas realizadas com os concentrados separados por faixas granulométricas são mostrados nas tabelas II e III, onde se pode constatar, em relação ao concentrado de Patos, que:

- existe variação de composição química em função da granulometria;
- por efeito de diluição com outros componentes, principalmente com a SiO₂, a apatita diminui de concentração nas faixas mais finas;
- a variação da concentração da SiO₂ com a granulometria concorda com a análise de Grenville^(*) que descreve a ocorrência da sílica, na forma de quartzo, distribuída em dois tipos de granulação: cerca de 2/3 do material concentrado em frações mais grossas e o restante concentrado numa fase muito fina que cobre e impregna as partículas da apatita. O aumento da concentração da SiO₂ nas faixas finas deve-se também a sua presença como constituinte dos argilo-minerais (muscovita e caulinita) cuja ocorrência e concentração nessas granulometrias são comprovadas pela difração de raios-X;
- a concentração acentuada de Al₂O₃, Fe₂O₃ e K₂O nas faixas mais finas concor-

da com a análise de Gremillon - os compostos R_2O_3 e K_2O encontram-se quase totalmente contidos na estrutura da muscovita - e confirma os resultados da difração de raios-X.

Os resultados da tabela III mostram, em relação ao concentrado de Catalão que:

- . existe variação da composição química em função da granulometria;
- . a apatita (CaO , P_2O_5) concentra-se nas faixas mais grossas;
- . a distribuição do Fe_2O_3 , nas faixas mais grossas, acompanha com razoável aproximação a distribuição da apatita, fato que concorda com a análise de Gremillon⁽³⁾, segundo o qual, cerca de 25% da Fe_2O_3 encontra-se associado a apatita, recobrindo a superfície de suas partículas;
- . nas faixas finas, o aumento simultâneo na concentração da Al_2O_3 , SiO_2 e MgO indica sua ocorrência na forma de argilo minerais presentes no concentrado e confirma os resultados da difração de raios-X.

Os resultados dos testes de aglomeração empregando-se briquetes confeccionados com os concentrados separados por faixas granulométricas são mostrados na figura 2. Esses resultados não esciarcem sobre uma possível relação entre composição química e a tendência para a reação com o ácido fosfórico. No presente caso, fatores de ordem física, relacionados com a constituição dos corpos de prova - melhor empacotamento, menor porosidade e conseqüentemente maior resistência mecânica ao se trabalhar com o fosfato mais fino - determinaram predominantemente a relação entre resistência mecânica e granulometria constante na figura 2. Na figura 3 são apresentados os resultados de um teste análogo ao anterior, com a diferença que a porção retida em cada granulometria foi previamente pulverizada a - 400 #. A disposição das curvas demonstra que mesmo sob essas novas condições as resistências mecânicas dos briquetes do concentrado de Catalão permaneceram superiores. Na figura 4 utilizou-se dos dados das tabelas II e III para relacionar-se a variação dos teores de $CaO + P_2O_5$ em função das faixas granulométricas estudadas. Confrontando-se as figuras 3 e 4 observa-se que:

- . em relação a ambos os concentrados, as resistências mecânicas acompanharam com razoável aproximação a variação dos teores da apatita (CaO , P_2O_5);
- . os briquetes confeccionados com o concentrado fosfático contendo maior teor em apatita (no caso Catalão) apresentaram resistências mecânicas superiores.

Utilizando o concentrado de Catalão em distribuição granulométrica ajustada àquela do concentrado de Patos, foram produzidas pelotas com as quais se relacionou a resistência a compressão e o tempo de tratamento em baixas temperaturas, figuras 5, 6 e 7.

Devido ao fato de ter se utilizado a solução ligante em um mesmo grau de concen-

tração não se conseguiu fazer coincidir para os dois concentrados, os teores de ácido fosfórico introduzido nas pelotas. Por meio de balanço de massas, calculou-se as quantidades de ácido fosfórico presente nas pelotas de Patos de Minas e Catalão e que foram respectivamente 4.8 e 3.4% de ácido fosfórico 85% de concentração. Apesar dessa diferença nas quantidades de ligante, os resultados mostram que as pelotas do concentrado de Catalão apresentaram maiores resistências, principalmente nas temperaturas de 50 e 80°C. Este fato reforça as observações relacionando a aglomeração química pelo ácido fosfórico com o teor de apatita contido no fosfato. Provavelmente, na interação fosfatos-ácido fosfórico, a reação do ácido não se dá exclusivamente com a apatita, muito embora para efeito da ligação química esta venha ser, ao que tudo indica, a mais importante. Considerando a reação do ácido com outros constituintes do fosfato com a formação de compostos não ligantes é de se esperar que o concentrado fosfático apresentando um menor teor em apatita vá realmente consumir maiores quantidades de ácido.

Conseqüentemente, é possível supor que em relação a aglomeração com o ácido fosfórico, os fosfatos contendo maior teor em apatita produzirão aglomerados mais resistentes com menor consumo de ligante.

4. CONCLUSÕES

Os resultados provenientes desse trabalho permitem concluir-se que:

- . é perfeitamente possível a aglomeração química do fosfato concentrado de Catalão empregando-se o ácido fosfórico como ligante químico;
- . quando disposto em uma distribuição granulométrica adequada, o concentrado fosfático de Catalão produz aglomerados cujas características mecânicas são iguais ou superiores aos do concentrado de Patos de Minas, com menor consumo de ácido fosfórico;
- . provavelmente, o efeito da aglomeração química dos fosfatos encontra-se relacionado com a formação de compostos ligantes resultantes da reação química entre o ácido fosfórico e a apatita contida nos fosfatos. Em decorrência disso, fosfatos que apresentam maior teor em apatita deverão formar aglomerados mais resistentes com menor consumo de ácido fosfórico.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) IBRAFOS - Comentários sobre a eficiência da Indústria Nacional da Rocha Fosfática. Rio de Janeiro, 1984.
- 2) OLIVEIRA, L. T., et alii - Estudo dos Parâmetros Envolvidos na Produção de Fósforo Elementar; relatório final. Belo Horizonte, Cetec, 1983.

- 3) MARION, H.R. et alii - A Parametric Study of the Diametral Compression Test for Ceramics. Ceramic Bulletin, 56 (il): 998-1002, 1977.
- 4) GREMILLION, R. et alii - Characterization of Two Phosphate Rock Samples from Patos de Minas, Brazil. s.l., TVA, Division of Chemical Development, 1976, 10 p.
- 5) GREMILLION, R. & LEHR, J.R. - Characterization of Phosphate Rock Sample from Catalão, Brazil. s.l. TVA, Division of Chemical Development, s.d., 8 p.

TABELA I - Composição química dos concentrados de Patos de Minas e Catalão.

Difração de Raios-X		CONCENTRADO DE PATOS DE MINAS	CONCENTRADO DE CATALÃO
		Hidroxiapatita Quartzo Muscovita, Caulinita	Hidroxiapatita Quartzo
ANÁLISE QUÍMICA. QUANTITATIVA VIA ÚMIDA (%)	CaO	31.16	51.0
	P ₂ O ₅	23.63	38.4
	SiO ₂	29.71	1.64
	Al ₂ O ₃	5.22	0.38
	Fe ₂ O ₃	2.47	3.75
	TiO ₂	0.28	0.80
	SrO	0.32	0.38
	K ₂ O	0.68	-
	ZrO	0.015	-
	MgO	0.48	0.30
	F	1.81	2.38
	PF	3.27	0.72

TABELA II - Resultados da difratometria e da análise química quantitativa realizada com o concentrado de Patos de Minas separado por faixas granulométricas.

Abertura (Mesh Tyler)	Tamanho Médio das Partículas (mm)	Identificação por Difração de RX	CaO %	P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	K ₂ O %	Al ₂ O ₃ %	MgO %	Na ₂ O %	PK %
+ 100	0.150	Quartzo Hidroxiapatita	18.9	15.0	62.2	1.07	0.13	1.02	0.10	0.05	1.17
+ 150	0.106	Quartzo Hidroxiapatita	31.9	23.2	40.1	1.13	0.36	1.40	0.13	0.12	1.73
+ 200	0.075	Quartzo Hidroxiapatita	35.0	26.4	32.4	1.26	0.45	1.25	0.17	0.15	2.02
+ 270	0.053	Quartzo Hidroxiapatita	36.1	27.6	28.8	1.42	0.49	1.93	0.18	0.12	2.20
+ 325	0.045	Quartzo, Hidroxiapatita, Muscovita	36.2	27.6	27.4	1.63	0.54	2.14	0.22	0.11	2.61
+ 400	0.038	Quartzo, Hidroxiapatita, Muscovita	34.5	27.6	26.5	1.73	0.63	2.34	0.28	0.12	2.68
	0.0305	Quartzo, Hidroxiapatita, Muscovita	42.3	32.5	15.8	2.91	0.58	2.36	0.28	0.16	1.99
	0.0221	Quartzo, Hidroxiapatita, Muscovita	37.8	28.7	24.3	2.18	0.62	2.54	0.25	0.13	2.16
	0.0150	Quartzo, Hidroxiapatita, Muscovita	33.0	26.8	29.7	2.73	0.88	3.70	0.32	0.11	2.87
	0.0120	Quartzo, Hidroxiapatita, Muscovita	30.8	24.9	31.4	3.11	1.01	4.27	0.36	0.15	3.12
	< 0.012	Quartzo, Hidroxiapatita, Muscovita, Caulinita	24.0	20.1	34.6	4.56	1.78	7.44	0.40	0.11	4.96

TABELA III - Resultados da difratometria e da análise química quantitativa realizada com o concentrado fosfático de Catalão separado por faixas granulométricas.

Abertura (Mesh Tyler)	Tamanho Médio das Partículas (mm)	Identificação por Difração de RX	CaO %	P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	K ₂ O %	Al ₂ O ₃ %	MgO %	Na ₂ O %	PF
+ 100	0.150	Hidroxiapatita Quartzo	52.5	41.5	1.06	1.09	0.01	0.20	0.11	0.15	1.06
+ 150	0.106	Hidroxiapatita Quartzo	52.3	41.4	1.05	1.09	0.01	0.19	0.11	0.18	1.05
+ 200	0.075	Hidroxiapatita Quartzo	51.8	41.4	1.12	1.32	0.01	0.45	0.15	0.20	1.12
+ 270	0.053	Hidroxiapatita Quartzo	50.6	40.0	1.32	1.52	0.01	0.26	0.18	0.16	1.32
+ 325	0.045	Hidroxiapatita Quartzo	50.1	39.7	2.12	1.98	0.01	0.46	0.25	0.20	2.12
+ 400	0.038	Hidroxiapatita Quartzo	48.9	39.2	2.84	2.85	0.01	0.74	0.09	0.15	2.84
	0.0305	Hidroxiapatita Quartzo	45.3	33.4	4.61	9.20	0.01	0.43	0.75	0.15	1.31
	0.0221	Hidroxiapatita Quartzo	44.1	33.4	4.43	8.20	0.02	0.93	0.43	0.14	2.00
	0.0150	Hidroxiapatita Quartzo	40.1	30.2	6.41	10.8	0.02	1.44	0.43	0.13	2.91
	0.0120	Hidroxiapatita Quartzo	37.0	29.0	6.70	13.5	0.03	1.80	0.46	0.11	3.96
	< 0.0120	Hidroxiapatita Quartzo Caulinita (traços)	31.4	24.7	7.57	19.4	0.10	2.42	0.63	0.14	6.18

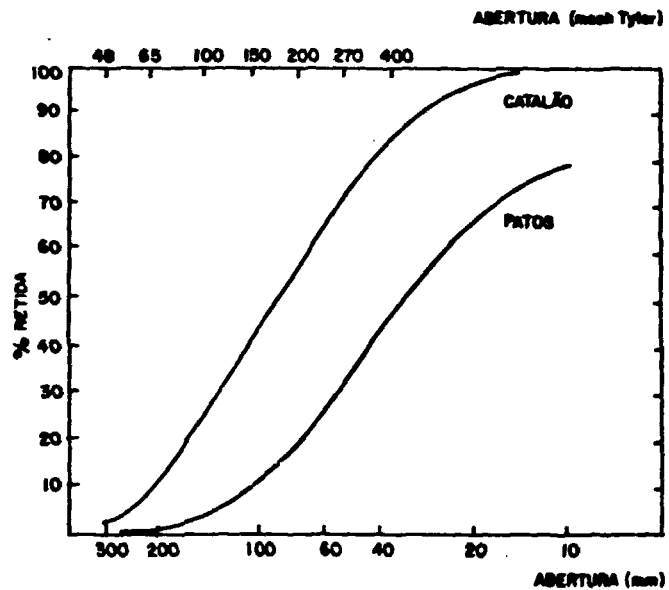


FIGURA 1 - Distribuições granulométricas dos concentrados de Patos de Minas e Catalão.

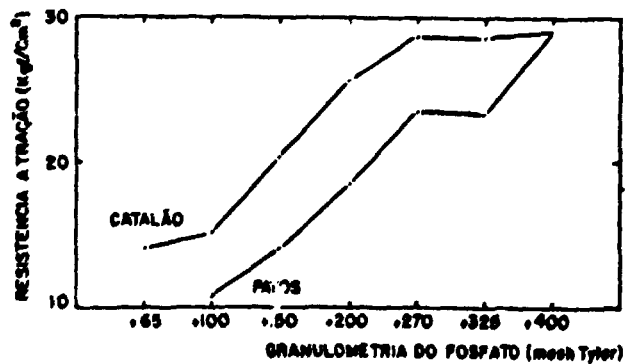


FIGURA 2 - Variação da resistência mecânica de briquetes em função da granulometria dos concentrados fosfáticos

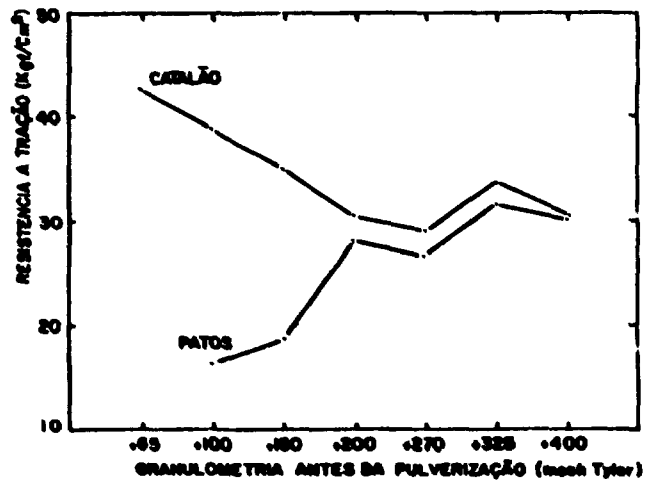


FIGURA 3 - Variação da resistência mecânica de briquetes em função da granulometria dos concentrados fosfáticos pulverizados à - 400 =.

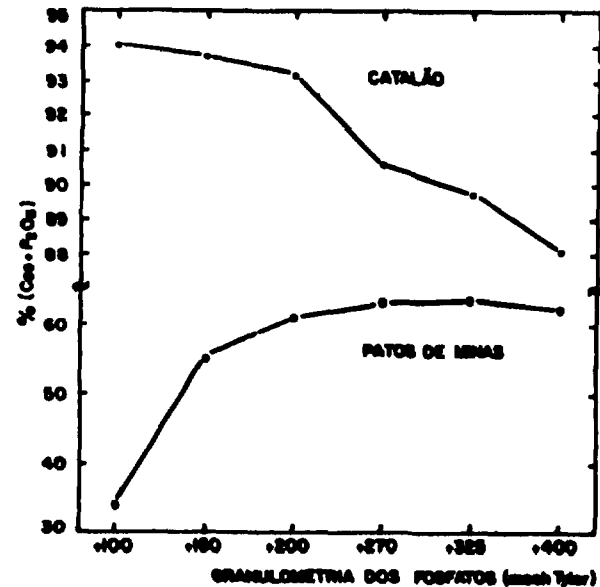


FIGURA 4 - Variação dos teores de CaO + P₂O₅ em função da granulometria dos concentrados fosfáticos.

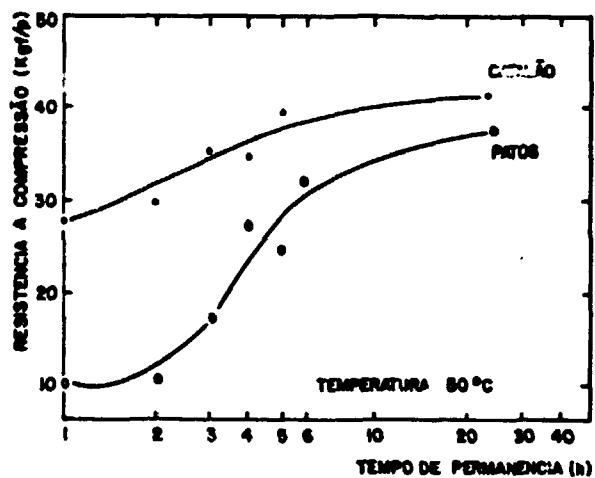


FIGURA 5 - Variação da resistência mecânica de pelotas (diâmetro médio de 9 - 12 cm) com o tempo de permanência à temperatura de 50°C.

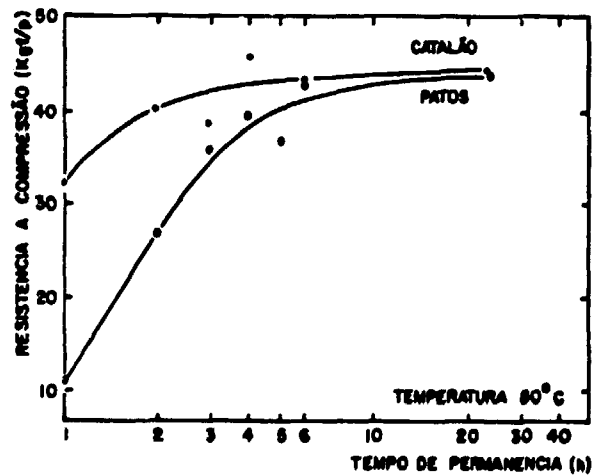


FIGURA 6 - Variação da resistência mecânica de pelotas (diâmetro médio entre 9-12cm) com o tempo de permanência à temperatura de 80°C.

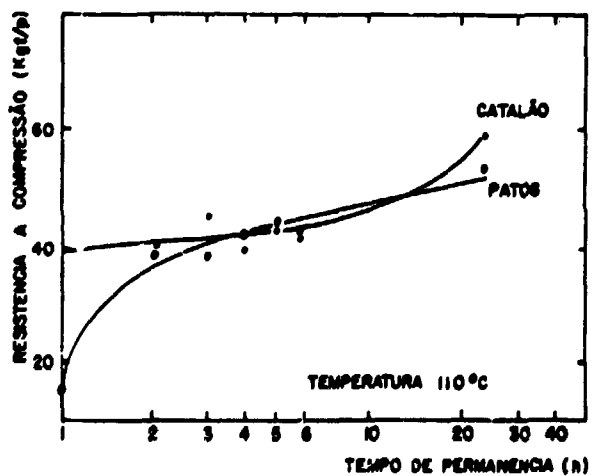


FIGURA 7 - Variação da resistência mecânica de pelotas (diâmetro médio entre 9-12cm) com o tempo de permanência à temperatura de 110°C.