

Efeito do processamento por plasma na redução de umidade de minério de ferro e carvão mineral

Effect of plasma processing on moisture reduction of iron ore and mineral coal

Felipe Sampaio Alencastro
Bolsista PCI, Eng. de Materiais, D.Sc.

Marisa Bezerra de Mello Monte
Supervisora, Eng. Química, D.Sc.

Resumo

O beneficiamento de minério de ferro no Brasil é conduzido, em geral, a úmido, levando a uma elevada umidade residual nos concentrados minerais. Neste trabalho, a superfície de amostras de concentrado de minério de ferro e carvão mineral foi tratada por plasma, com o objetivo de modificar hidroafinidade e reduzir a umidade e o peso durante o transporte. Amostras de *sinter feed* foram tratadas por plasma de hexametildissiloxano, gerando um filme fino rico em silício e conferindo hidrofobicidade às superfícies. O tratamento aumentou o ângulo de contato das amostras de 0° para 110-120°. Adicionalmente, amostras de *sinter feed* e carvão mineral foram tratadas por plasma de ar atmosférico a partir de uma caneta de plasma, modificando sua cinética de absorção de umidade.

Palavras chave: Minério de ferro, carvão mineral, HMDSO, plasma, AFM.

Abstract

Iron ore processing in Brazil is carried out in wet conditions, which leads to mineral concentrates with a high residual moisture. In this work, plasma treatment of iron ore concentrate and mineral coal samples was studied, aiming to modify the hydroaffinity of these particles and to reduce residual moisture for shipping. Sinter feed samples were treated by hexamethyldisiloxane plasma, producing a thin silicon-rich film on the surface and imparting hydrophobicity to the surfaces. The treatment increased the contact angle between the samples and water from 0° to 110-120°. Sinter feed and mineral coal samples were exposed to atmospheric air plasma from a plasma pen, which modified its moisture absorption kinetics.

Key words: Iron ore, mineral coal, HMDSO, plasma, AFM.

1. Introdução

O beneficiamento de minério de ferro é conduzido, tipicamente, por via úmida. Embora as plantas de concentração empreguem sistemas para remoção e reciclagem da maior parte da água utilizada, nem toda a umidade é removida ao final do processamento. Concentrados de minério de ferro costumam ter um nível de umidade residual de aproximadamente 11-15% (OLIVEIRA e BAGATINI, 2019). Um limite de umidade para o transporte foi estabelecido pela Organização Marítima Internacional (IMO) em 10,45%p, buscando garantir maior segurança no transporte, uma vez que o acúmulo de água nos porões dos navios pode acarretar a liquefação da carga (IMO, 2016). Ainda, altos níveis de umidade residual conferem custos adicionais ao produto, além de dificuldades operacionais de manuseio e transporte, como o comprometimento da estabilidade de pilhas de minério e o aumento no tempo de descarga e no custo de transporte.

Diversos estudos buscam soluções para a redução da umidade em concentrados minerais. Uma das principais técnicas para esse fim é, ainda, a convecção de ar quente, que leva à evaporação da maior parte da umidade residual (PINTO *et al.*, 2020). O tratamento por plasma altera a energia superficial de sólidos, o que pode tornar hidrofóbicas as superfícies de partículas, prevenindo ou reduzindo a retenção de umidade (CHEN *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2018). Igualmente, o ataque de uma superfície por plasma pode carregar umidade presa em microcavidades ou capilares, contribuindo para a secagem do material (MORSLED; ALAM e DANIELS, 2012). Dessa forma, o tratamento de minérios por plasma pode reduzir a umidade residual e prevenir a reabsorção de água, diminuindo o risco que a umidade representa para o transporte marítimo e os custos dela oriundos.

2. Objetivos

Neste trabalho, o efeito do plasma capacitivo de hexametildissiloxano (HMDSO) sobre a hidroafinidade de partículas de concentrado de minério de ferro foi avaliado, buscando conferir um caráter hidrofóbico à sua superfície, reduzindo sua umidade residual e seu potencial de reabsorção de água. Adicionalmente, tratamentos por caneta de plasma foram realizados em amostras de concentrado de minério de ferro e carvão mineral, a fim de determinar o efeito do plasma atmosférico na superfície das partículas minerais.

3. Material e Métodos

Amostras de concentrado de minério de ferro provenientes do Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais) e de carvão mineral originárias de Moatize (Moçambique) foram utilizadas. Das amostras de minério de ferro, uma parcela foi preparada para análises de difração e fluorescência de Raios-X (DRX e FRX, respectivamente), ao passo que outra parcela foi processada para análises em seção transversal, incluindo espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia de força atômica (AFM) e medidas de ângulo de contato. As amostras para caracterização química e cristalográfica foram britadas e moídas até um tamanho de partícula inferior a 105 µm. Amostras para análises superficiais foram lixadas em lixas d'água de 9 e 6 µm, e polidas com pasta de diamante de 3 e 1 µm.

O tratamento a plasma capacitivo foi realizado em um reator de plasma a vácuo, conectado a uma fonte de radiofrequência (13,56 MHz), como descrito por Albuquerque *et al.* (2014). Anteriormente ao tratamento com HMDSO, as amostras foram limpas com plasma de Ar (pressão de 17 Pa, potencial de -90 V, 30 minutos). O tratamento foi realizado a 17 Pa, com diferentes potenciais (-60 e -90 V) e diferentes tempos (20 e 30 minutos).

Análises por FRX (WDS-2 AxiosMax, Panalytica, 3 varreduras) e DRX (Bruker-D4 Endeavor, radiação Co-K α , geometria Bragg-Brentano, 2θ de 4° a 105°) foram realizadas para a determinação da composição química e mineralógica. Medidas quantitativas por DRX foram realizadas de acordo com o método de Rietveld. Espectros por FTIR-ATR (Nicolet 6700, Thermo Scientific, cristal de ZnSe, largura de banda de 4 cm⁻¹, 650 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹) foram analisados para a verificação da formação de compostos nas superfícies tratadas.

Microscopia de força atômica em modo *tapping* (1M Plus, JPK Instruments) foi utilizada para a análise morfológica das amostras antes e após o tratamento. Foi utilizada uma ponteira de silício (Tap150AI-G BudgetSensors, constante de força de 5 N/m) e os dados foram analisados com o *software* Gwyddion 2.55. O efeito do ataque por plasma na energia superficial foi medido por ângulo de contato (NRL A-100-00, Ramé-Hart).

O tratamento por caneta de plasma foi realizado com uma caneta modelo PlasmaPen 2.2 (PVA TePla) acoplada a um reator em borossilicato. O tratamento foi realizado a úmido por 6 minutos sob agitação constante. Em seguida, as amostras foram secas em estufa e, posteriormente, submetidas ao ensaio de absorção de umidade.

A cinética de absorção de umidade das amostras tratadas por plasma capacitivo e por caneta de plasma foi medida em ensaios de absorção em atmosfera saturada. Amostras secas nas condições tratada e não tratada foram colocadas em um dessecador a aproximadamente 23 °C com umidade relativa de 100%. A massa das amostras foi medida em intervalos de tempo determinados e comparada com a massa inicial.

4. Resultados e Discussão

Os resultados de DRX para as amostras de minério de ferro indicam que o minério estudado é composto principalmente por óxidos de ferro (75,5%p hematita e 16,9%p magnetita), juntamente com quartzo (2,6%p) e muscovita (<1,0%p). Resultados de FRX estão de acordo com os obtidos por DRX, onde a concentração de óxidos de ferro foi de 93,9%p e a de óxido de silício foi de 3,8%p.

Medidas de ângulo de contato por gota séssil foram realizadas nas amostras destinadas ao tratamento por plasma capacitivo. Resultados para amostras somente limpas com plasma de argônio revelaram um ângulo de 0°. O ângulo medido para amostras tratadas com HMDSO foi observado ao longo de 10 minutos, sendo notado um comportamento hidrofóbico, como mostrado na Figura 1. Os resultados foram similares para as medições realizadas em todas as condições de tratamento com HMDSO, indicando que uma exposição ao plasma por 20 minutos é suficiente para a formação de uma camada hidrofóbica na superfície da amostra. A observação do

ângulo de contato mostra que os valores medidos têm uma leve redução ao longo do tempo, atingindo um valor estável em cerca de 600 s. O ângulo de contato obtido para todas as amostras após a estabilização não apresentou diferença estatisticamente significativa, com média de aproximadamente 103° (desvio padrão de 4°). Os valores encontrados estão de acordo com a literatura para filmes de HMDSO depositados sobre diferentes substratos, variando de 96° a 115° (Grimoldi *et al.*, 2009; Albuquerque *et al.*, 2014).

O recobrimento formado durante o tratamento a plasma foi analisado por FTIR, onde foram observadas bandas em 2960 cm⁻¹ (estiramento assimétrico do CH₃), 1260 cm⁻¹ (flexão do CH₃ no Si-(CH₃)_x), 1010 cm⁻¹ (estiramento do Si-O no Si-O-C), 840 cm⁻¹ (rotação do Si-C e CH₃) e 794 cm⁻¹ (flexão do Si-O-Si, usada como intensidade de referência) (Albuquerque *et al.*, 2014). Houve pouca variação nos espectros de infravermelho entre as amostras. Os resultados de FTIR confirmam a deposição de um composto rico em Si na superfície das amostras. A formação de metil e outros grupos apolares na superfície, combinada à cobertura da superfície polar da hematita, explica o aumento na hidrofobicidade, observado nas medidas de ângulo de contato.

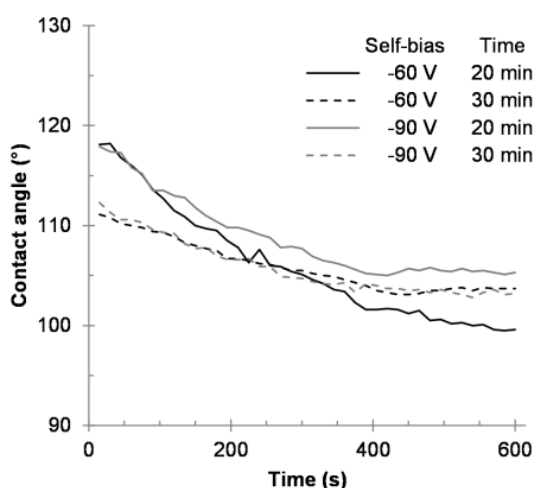


Figura 1. Variação do ângulo de contato ao longo do tempo, para as quatro condições de tratamento por plasma.

A rugosidade superficial das amostras foi medida por AFM, antes e após o tratamento por plasma. Na condição não tratada, a rugosidade quadrática média foi de 5,9 nm (desvio padrão de 2,0 nm). Após limpeza com plasma de Ar, esse valor caiu para 1,3 nm (desvio padrão inferior a 0,1 nm). A análise após tratamento por plasma de HMDSO revelou um recobrimento granular fino. Não houve variação estatisticamente significativa para a rugosidade medida em todas as condições de tratamento, que apresentaram média de 2,0 nm (desvio padrão de 0,6 nm). Todos os valores de rugosidade foram calculados por uma média de quatro medidas por amostra, em imagens de 5 µm x 5 µm. A Figura 2 apresenta imagens topográficas de AFM.

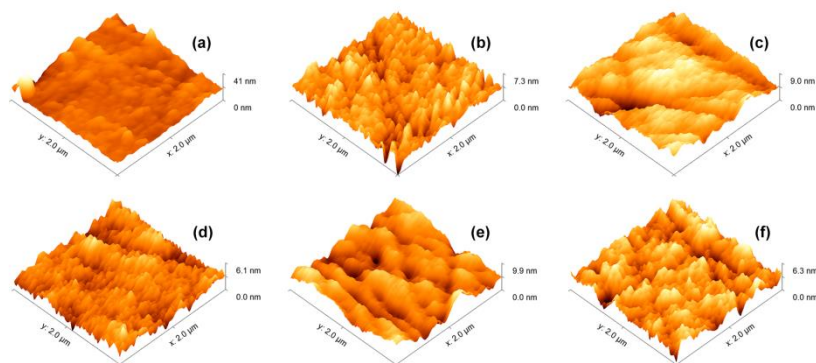


Figura 2. Imagens topográficas por AFM das amostras na condição (a) não tratada, (b) limpa com argônio, e nas condições de tratamento a (c) -60 V / 20 min, (d) -60 V / 30 min, (e) -90 V / 20 min e (f) -90 V / 30 min.

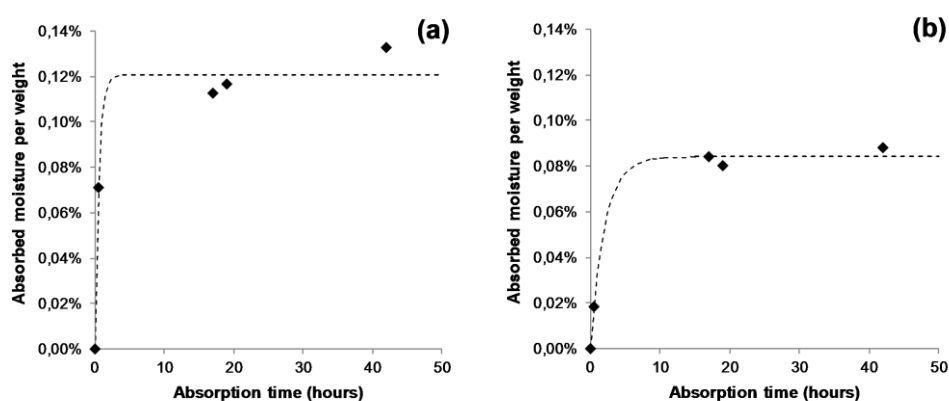


Figura 3. Absorção de umidade de amostras de minério de ferro não tratadas (a) e tratadas com HMDSO (b).

Dentre as amostras tratadas por plasma capacitivo, os resultados indicam que a taxa de absorção de umidade é mais alta para as amostras não tratadas (Figura 3). O mesmo ocorre para os limites de saturação de umidade no minério, onde as amostras não tratadas atingem a saturação com aproximadamente 0,12%p. de umidade absorvida, ao passo que amostras tratadas saturam com aproximadamente 0,08%p.

Resultados para as amostras de minério de ferro tratadas por caneta de plasma indicam que o tratamento favoreceu a absorção de umidade das amostras. Amostras tratadas por plasma absorveram umidade a uma taxa maior, atingindo uma saturação de aproximadamente 0,79%p., ao passo que as amostras não tratadas foram saturadas a aproximadamente 0,64%p. As amostras de carvão mineral apresentaram um comportamento similar entre as condições tratada e não tratada; ambos os casos apresentaram uma taxa de absorção de umidade aproximadamente igual. Amostras na condição tratada atingiram a saturação a aproximadamente 8,61%p., enquanto a condição não tratada apresentou saturação em 9,11%p. Os resultados estão expostos na Figura 4.

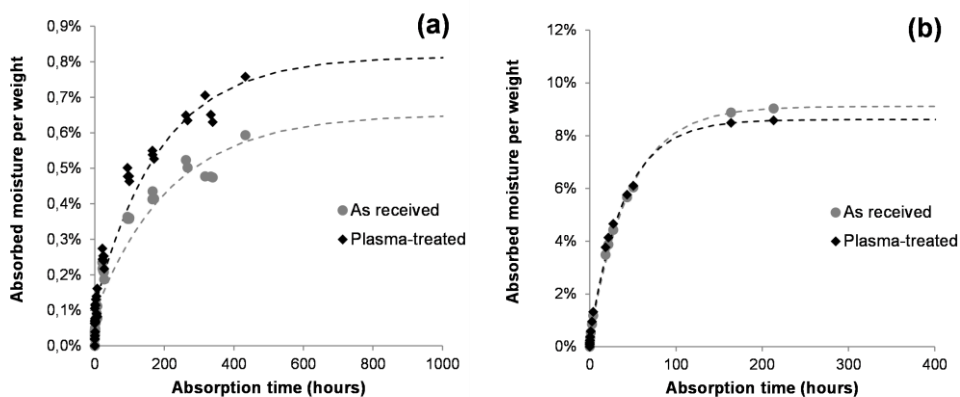


Figura 4. Absorção de umidade de amostras de minério de ferro (a) e carvão mineral (b).

O plasma de ar atmosférico tem um caráter notadamente oxidante. É esperado que o ataque do minério de ferro por plasma leve, principalmente, à oxidação e remoção de reagentes orgânicos remanescentes do processo de concentração, reduzindo sua energia superficial e aumentando seu caráter hidrofílico. O carvão mineral puro, por outro lado, apresenta um ângulo de contato com a água com valores próximos a 90° (Keller, 1987); a oxidação de contaminantes orgânicos em sua superfície não afetaria fortemente sua energia superficial, o que justifica o efeito reduzido do tratamento a plasma sobre a absorção de umidade dessas amostras.

5. Conclusão

Neste trabalho, amostras de concentrado de minério de ferro foram tratadas por plasma de HMDSO, buscando aumentar a energia de superfície do minério, alterando o comportamento naturalmente hidrofílico do minério de ferro. Resultados indicaram que o tratamento por plasma de HMDSO depositou um recobrimento fino e contínuo sobre a superfície das amostras. Os recobrimentos foram compostos por grupamentos organo-silicatos, com rugosidade superficial levemente superior à superfície somente limpa por plasma de argônio.

O ângulo de contato inicial com gotas de água aumentou de 0° , para amostras somente limpas por plasma de Ar, para $110^\circ - 120^\circ$, para amostras tratadas. Após 10 minutos, esses ângulos estabilizaram em valores entre 100° e 105° , indicando que o plasma depositou um filme hidrofóbico estável na superfície das amostras.

O tratamento por caneta de plasma de amostras de minério de ferro indicou que o plasma atmosférico tem o potencial de limpar contaminações oriundas do processo de concentração, reduzindo a energia superficial das amostras e aumentando a sua interação com a água. Tratamentos similares em amostras de carvão mineral não provocaram alterações significativas na sua hidroafinidade, devido à maior energia superficial do carvão puro.

Os resultados do trabalho apontam que a técnica estudada tem potencial para ser aplicada em plantas de concentração de minério de ferro, como meio de reduzir a umidade residual e aumentar a segurança do transporte do concentrado de minério de ferro. Contudo, tratamentos por caneta de plasma utilizando reagentes como o HMDSO precisam ser realizados, para verificar a viabilidade de utilizar o tratamento a plasma em escala contínua, sem a necessidade de câmaras de vácuo, em série com plantas de concentração de minério de ferro.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Capacitação Institucional do MCTI e às colaboradoras Máira Alvares e Renata Simão (COPPE/UFRJ).

7. Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, M., SANTOS JR., E., PERDONE, R., SIMAO, R. Effect of self-bias voltage on the wettability, chemical functionality and nanomechanical properties of hexamethyldisiloxane films. **Thin Solid Films**, v. 564, pp. 73-78, 2014.

CHEN, W., ZHOU, X., ZHANG, X., BIAN, J., SHI, S., NGUYEN, T., CHEN, M., WAN, J. Fast enhancement on hydrophobicity of poplar wood surface using low-pressure dielectric barrier discharges (DBD) plasma. **Appl. Surf. Sci.**, v. 407, pp. 412-417, 2017.

CHEN, W., ZHOU, X., ZHANG, X., FEIZBAKHSAN, M., CAO, Y., SHI, S., NGUYEN, T., CHEN, M., 2018. Fast formation of hydrophobic coating on wood surface via an energy-saving dielectric barrier discharges plasma. **Prog. Org. Coat.**, v. 125, pp. 128-136, 2018.

KELLER, D. The contact angle of water on coal. **Colloids Suf.**, v. 22, pp. 21-35.

IMO, International Maritime Organization, International Maritime Solid Bulk Cargoes Code, 2016.

MORSHED, M., ALAM, M., DANIELS, S. Moisture Removal from Natural Jute Fibre by Plasma Drying Process. **Plasma Chem. Plasma Process.**, v. 32, pp. 249-258, 2012.

OLIVEIRA, V., BAGATINI, M. Experimental evaluation of the usage of residues for sintermaking. **J. Matter. Res. Technol.**, v. 8, pp. 5781-5789, 2019.

PINTO, T., SOUZA, A., BATISTA, J., SARLOS, A., LEAL FILHO, L., PÁDUA, T., BÉTTEGA, R. Characterization and drying kinetics of iron ore pellet feed and sinter feed. **Dry. Technol.**, pp. 1-12, 2020.