

Redução da umidade de concentrado de minério de ferro por meio da aplicação de plasma frio

Reduction of moisture on iron ore concentrate via cold plasma application

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, o que leva a uma elevada umidade final dos produtos obtidos, principalmente para aqueles de granulometria mais fina, como é o caso do *sinter feed* e do *pellet feed*. A umidade se mantém elevada também durante o transporte e a estocagem, condição agravada no período de chuvas e pela escassez de tempo de residência nos pátios de estocagem para a drenagem do excesso. Neste trabalho, a superfície de amostras de concentrado de minério de ferro foi tratada por plasma, com o objetivo de modificar as propriedades de molhabilidade dessas partículas e reduzir a umidade e o peso durante o transporte. Amostras de *sinter feed* foram expostas a plasma de argônio e, em seguida, tratadas por plasma de hexametildissiloxano (HMDSO), gerando na superfície um filme fino rico em silício e conferindo hidrofobicidade às superfícies. O tratamento aumentou o ângulo de contato entre as amostras e a água, de 0° para 110-120°.

Palavras chave: Minério de ferro, HMDSO, plasma, ângulo de contato, AFM.

Abstract

Iron ore processing in Brazil is carried out in wet conditions, which leads to a high final moisture of the obtained products, especially for those with finer grain size, such as *sinter feed* and *pellet feed*. Moisture also remains high during shipping and storage, being enhanced during the rainy season and due to the scarcity of still time in the storage yards, to enable the drainage of excess moisture. In this work, plasma treatment of the surface of iron ore concentrate samples was studied, aiming to modify the wettability properties of these particles and to reduce residual moisture for adequate product shipping. *Sinter feed* samples were exposed to argon plasma and subsequently treated by hexamethyldisiloxane plasma (HMDSO), generating 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

Key words: Iron ore, HMDSO, plasma, contact angle, 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. Conseqüentemente, a umidade medida para o concentrado produzido tende a estar consideravelmente acima dos níveis naturais de umidade do minério. Concentrados de minério de ferro costumam ter um nível de umidade residual de aproximadamente 11-15% (MOMBELLI et al., 2016; 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). Os altos níveis de umidade residual tendem a conferir custos adicionais ao produto, além de dificuldades operacionais de manuseio e transporte, como por exemplo: i) o comprometimento da estabilidade de pilhas de minério nos pátios de estocagem; ii) o aumento no tempo de descarga dos vagões, devido à agregação de minério nas paredes e fundo dos vagões; e iii) aumento no custo de transporte e comercialização, uma vez que a água absorvida pelo produto não agrega valor econômico.

Diversos estudos buscam soluções para a redução da umidade em concentrados minerais. Uma das técnicas principais para esse fim é, ainda, a convecção de ar quente, que leva à evaporação da maior parte da umidade residual (FU; CHEN e LI, 2019; PINTO et al., 2020). O tratamento por plasma, notadamente, altera a energia superficial de superfícies sólidas – dependendo dos parâmetros utilizados – o que pode conferir características hidrofóbicas às superfícies das partículas, prevenindo ou reduzindo a retenção de umidade (AMIRABADI; MILANI e SOHBATZEDEH, 2020; CHEN et al, 2017; CHEN et al., 2018; ZHOU et al., 2012). Igualmente, o bombardeamento de uma superfície por plasma frio pode carregar umidade adsorvida ou presa em microcavidades ou capilares, contribuindo para a secagem do material (MORSHED; ALAM e DANIELS, 2012; TABIBIAN et al., 2020). Dessa forma, o tratamento por plasma de concentrado mineral pode reduzir a umidade residual e prevenir a reabsorção de água, reduzindo grandemente o risco que a umidade representa para o transporte marítimo e os custos relacionados à massa adicional.

2. Objetivos

Neste trabalho, o efeito do plasma frio 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.

3. Material e Métodos

Neste trabalho, amostras de concentrado de minério de ferro provenientes do Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais, Brasil) foram utilizadas. Uma parcela das amostras foi preparada para análises de difração e fluorescência de Raios-X (DRX e FRX, respectivamente), ao passo que outra parcela foi processada para

análises superficiais 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 cortadas, embutidas em resina epóxi, 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 foi realizado em um reator de plasma capacitivo, conectado a uma fonte de energia em radiofrequência (RF, 13,56 MHz), como descrito por Albuquerque et al. (2014). A Figura 1 ilustra esquematicamente o desenho do reator. Anteriormente ao tratamento com HMDSO, as amostras foram limpas com plasma de argônio (pressão de 17 Pa, potencial de autopolarização de -90 V, tempo de 30 minutos). O tratamento foi realizado a 17 Pa, com diferentes potenciais de autopolarização (-60 e -90 V) e diferentes tempos de aplicação de plasma (20 e 30 minutos).

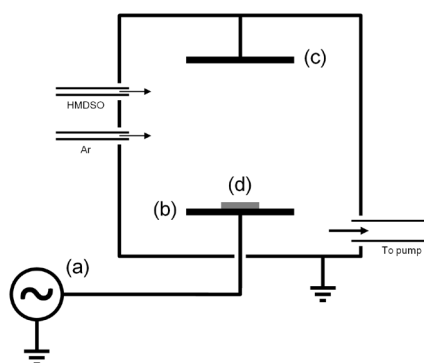


Figura 1. Esquema da configuração do reator capacitivo de plasma, ressaltando (a) fonte de tensão RF, (b) catodo, (c) anodo e (d) amostra.

Análises por FRX (WDS-2 AxiosMax, Panalytica, 3 varreduras por amostra, análise sem padrão) e DRX (Bruker-D4 Endeavor, radiação Co-K α , passos de 0.02°, geometria Bragg-Brentano, faixa 2 θ de 4° – 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} , faixa de leitura de 650 cm^{-1} – 4000 cm^{-1}) foram analisados para a verificação da formação de compostos na superfície das amostras tratadas.

Microscopia de força atômica em modo de contato intermitente (1M Plus, JPK Instruments) foi utilizada para a análise morfológica das amostras antes e após o tratamento por plasma. As varreduras foram realizadas com uma ponteira de silício (Tap150Al-G BudgetSensors, constante de força de 5 N/m) e os dados foram analisados por meio do *software* Gwyddion 2.55 (NEČAS e KLAPETEK, 2012).

O efeito do tratamento por plasma na energia superficial das amostras foi medido por ângulo de contato (NRL A-100-00, Ramé-Hart).

4. Resultados e Discussão

Os resultados de DRX para as amostras não tratadas (Figura 2) 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.

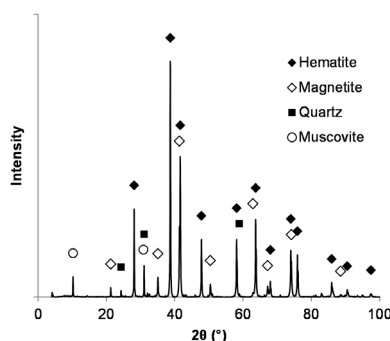


Figura 2. Difratograma de Raios-X da amostra na condição não tratada.

Medidas de ângulo de contato por gota sésil foram realizadas. Resultados para amostras somente limpas com plasma de argônio revelaram um ângulo de 0° entre a superfície e gotas de água deionizada. O ângulo medido para amostras tratadas com HMDSO foi observado ao longo de 10 minutos, onde foi notado um comportamento hidrofóbico, como mostrado na Figura 3. 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; para tempos superiores a 20 minutos, o comportamento hidrofóbico da amostra não tem um aumento significativo. A observação do ângulo de contato mostra que os valores medidos têm uma leve diminuição ao longo do tempo, atingindo um valor estável em aproximadamente 600 s. Os valores de ângulo de contato obtidos para todas as amostras após a estabilização não apresentaram diferença estatisticamente significativa, com uma média de aproximadamente 103° (desvio padrão de 4°). Os valores encontrados estão de acordo com resultados publicados na literatura para filmes de HMDSO depositados sobre diferentes substratos, variando de 96° a 115° (Grimoldi et al., 2009; Morent et al., 2009; Albuquerque et al, 2014).

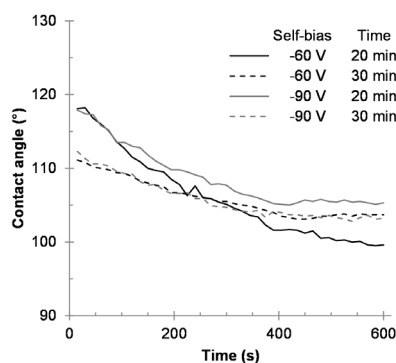


Figura 3. Variação do ângulo de contato ao longo do tempo, para as quatro condições de tratamento por plasma.

O recobrimento formado durante o tratamento a plasma foi analisado por FTIR (Figura 4), onde foram observadas bandas em aproximadamente 2960 cm^{-1} (correspondendo ao estiramento assimétrico do CH_3), 1260 cm^{-1} (flexão do CH_3 no $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$), 1010 cm^{-1} (estiramento do Si-O no Si-O-C), 840 cm^{-1} (rotação do Si-C e CH_3) e 794 cm^{-1} (flexão do Si-O-Si , usada como intensidade de referência) (Albuquerque *et al.*, 2014). Houve pouca variação na intensidade dos picos de infravermelho entre as amostras. Os resultados de FTIR confirmam a deposição de um composto rico em Si na superfície das amostras durante o tratamento por plasma. 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.

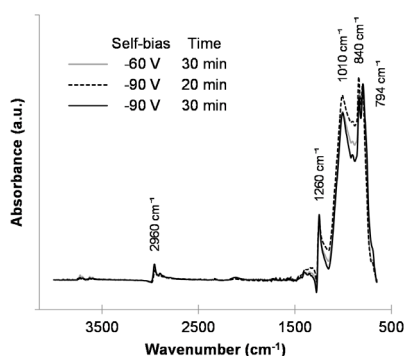


Figura 4. Espectro de absorvância no infravermelho, para amostras após tratamento por plasma.

A rugosidade superficial das amostras foi medida por AFM, antes e após o tratamento por plasma. Na condição não tratada, o valor da rugosidade quadrática média foi de $5,9\text{ nm}$ (desvio padrão de $2,0\text{ nm}$). Após a limpeza com plasma de argônio, esse valor caiu para $1,3\text{ nm}$ (desvio padrão inferior a $0,1\text{ nm}$). A observação das amostras após tratamento por plasma de HMDSO revelou a presença de um recobrimento granular fino. Não houve variação estatística significativa para os valores de rugosidade medidos para todas as condições de tratamento, que apresentaram uma média de $2,0\text{ nm}$ (desvio padrão de $0,6\text{ nm}$). Todos os valores de rugosidade apresentados foram uma média de quatro medidas por amostra, em imagens de $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$. A Figura 5 apresenta imagens topográficas de AFM para as amostras não-tratada, limpa com argônio e tratada por HMDSO em todas as condições.

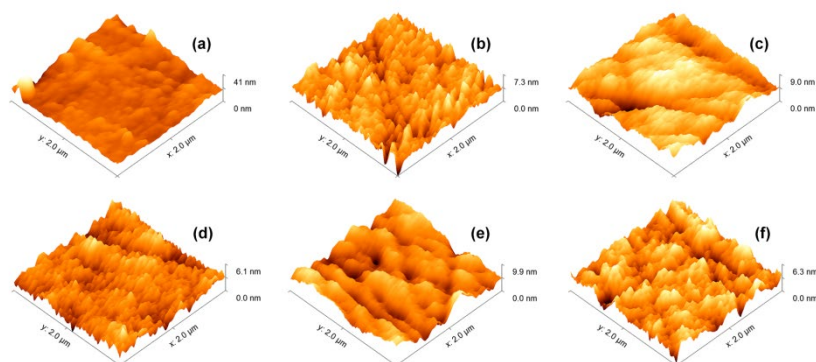


Figura 5. Imagens topográficas por AFM das amostras na condição (a) não tratada, (b) limpa com argônio, e nas condições de tratamento a (c) $-60\text{ V} / 20\text{ min}$, (d) $-60\text{ V} / 30\text{ min}$, (e) $-90\text{ V} / 20\text{ min}$ e (f) $-90\text{ V} / 30\text{ min}$.

5. Conclusão

Neste trabalho, amostras de concentrado de minério de ferro foram tratadas por plasma frio de HMDSO, buscando investigar como o tratamento influenciaria a físico-química de superfície do minério e sua morfologia. O foco do estudo foi alterar o comportamento naturalmente hidrofílico do minério de ferro, visando obter uma condição hidrofóbica.

Resultados indicaram que o tratamento por plasma de HMDSO depositou um recobrimento fino e contínuo sobre a superfície das amostras, para todas as condições de tratamento estudadas. 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 argônio, para valores entre 110° e 120°, para amostras tratadas. Após 10 minutos de observação, esses ângulos estabilizaram em valores entre 100° e 105°, indicando que o plasma de HMDSO depositou um filme hidrofóbico estável na superfície das amostras.

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. Mais estudos estão sendo realizados para melhor entender o efeito de tratamentos por plasma na reabsorção de umidade em amostras minerais.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Capacitação Institucional (PCI) do MCTI, ao pesquisador Reiner Neumann pelas análises mineralógicas 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.

AMIRABADI, S., MILANI, J., SOHBATZEDEH, F. Application of dielectric barrier discharge plasma to hydrophobically modification of gum arabic with enhanced surface properties. **Food Hydrocoll.**, v. 104, p. 105724, 2020.

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.

FU, B., CHEN, M., LI, Q. Heat transfer characteristics and drying kinetics of hematite thin layer during hot air convection. **Thermochim. Acta**, v. 682, p. 178405, 2019.

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

MOMBELLI, D., DI CECCA, C., MAPELLI, C., BARELLA, S., BONDI, E. Experimental analysis on the use of BF-sludge for the reduction of BOF-powders to direct reduced iron (DRI) production. **Process. Saf. Environ.**, v. 102, pp. 410-420, 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.

NEČAS, D., KLAPETEK, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. **Cent. Eur. J. Phys.**, v. 10, pp. 181-188, 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.

TABIBIAN, S., LABBAFI, M., ASKARI, G., REZAEINEZHAD, A., GHOMI, H. Effect of gliding arc discharge plasma pretreatment on drying kinetic, energy consumption and physico-chemical properties of saffron (*Crocus sativus* L.). **J. Food. Eng.**, v. 270, p. 10976, 2020.

ZHOU, Z., WANG, J., HUANG, X., ZHANG, L., MOYO, S., SUN, S., QIU, Y. Influence of absorbed moisture on surface hydrophobization of ethanol pretreated and plasma treated ramie fibers. **Appl. Surf. Sci.**, v. 258, pp. 4411-4416, 2012.