

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS**

Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais

**MONOGRAFIA**

**Processos de Remoção de Fósforo do Minério de  
Ferro – Uma Revisão**

Aluno: **Antonio Clareti Pereira**

Orientadora: **Prof.<sup>a</sup>. Rísia Magriotis Papini**

Belo Horizonte

**Maio, 2014**

**Antonio Clareti Pereira**

**Processos de Remoção de Fósforo do Minério de  
Ferro – Uma Revisão**

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Engenharia de Recursos Minerais da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Especialista em Engenharia de Recursos Minerais.

Professora orientadora: Rísia Magriotis Papini

Belo Horizonte

**Maio, 2014**

P436p

Pereira, Antônio Clareti

Processos de remoção de fósforo do minério de ferro [manuscrito]:  
uma revisão / Antônio Clareti Pereira. -- 2014.  
44 f., enc.: il.

Orientadora: Rísia Magriotis Papini.

Monografia apresentada ao Curso de Especialização do Departamento  
de Engenharia de Minas

Bibliografia: f. 37-44.

1. Minérios de ferro. 2. Beneficiamento de minério. I. Papini, Rísia  
Magriotis. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de  
Engenharia de Minas. III. Título.

CDU: 622.7

**Antonio Clareti Pereira**

# **Processos de Remoção de Fósforo do Minério de Ferro – Uma Revisão**

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Engenharia de Recursos Minerais da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Especialista em Engenharia de Recursos Minerais.

Área de concentração: Processamento de Minérios de Ferro.

Data da Defesa: 29 de maio de 2014

Resultado: \_\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA:**

George Eduardo Sales Valadão  
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Paulo Roberto de Magalhães Viana  
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. \_\_\_\_\_

Rísia Magriotis Papini  
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof.<sup>a</sup>. Dra. \_\_\_\_\_

# DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à memória de minha Irmã Maria Aparecida Virginio, exemplo de dedicação à família e que tanto contribuiu, incentivou e deu suporte para que fosse possível a educação de todos os irmãos. Resta-nos a saudade e a gratidão!*

## **AGRADECIMENTOS**

- A Prof.<sup>a</sup>. Rísia Magriotis Papini , minha orientadora, pela sua dedicação, disponibilidade e compreensão durante a montagem do trabalho.
- A toda minha família pelas horas ausentes, dedicadas ao trabalho.
- Aos professores pela ajuda em transpor mais um limite.
- Aos amigos pela certeza da torcida.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVO E RELEVÂNCIA.....</b>	<b>2</b>
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
2.2. RELEVÂNCIA DO ESTUDO .....	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
3.1. PANORAMA DO MERCADO PARA MINÉRIO DE FERRO .....	5
3.2. MINÉRIO DE FERRO NO BRASIL.....	7
3.2.1. Reservas .....	7
3.2.2. Mercado .....	7
3.2.3. Exportações Brasileiras.....	8
3.2.4. Produção .....	8
3.2.5. Mineradoras .....	9
3.2.6. Preços.....	11
3.2.7. Demanda por Minério de Ferro .....	12
3.3. ESPECIFICAÇÕES DE MINÉRIO DE FERRO.....	12
3.4. GÊNESE DOS DEPÓSITOS DE MINÉRIO DE FERRO.....	14
3.4.1. Depósitos Sedimentares Acamados ou Formações Ferríferas Bandadas .....	14
3.4.2. Depósitos Relacionados a Atividades Magmáticas e/ou Vulcano-Sedimentar .....	17
3.4.3. Depósitos Formados por Metamorfismo de Contato .....	19
3.4.4. Depósitos Sedimentares Oolíticos e Pisolíticos (Tipo Clinton-Minette).....	19
3.4.5. Depósitos Resultantes de Alteração e Acúmulo em Superfície.....	20
3.5. OCORRÊNCIA DE FOSFATOS .....	20
3.6. DISTRIBUIÇÃO DO FÓSFORO EM MINÉRIO DE FERRO.....	22
3.7. PROCESSOS DE EXTRAÇÃO.....	23
3.7.1. Processos Químicos .....	24
3.7.2. Biolixiviação .....	29
3.7.3. Processos Físicos .....	30
3.7.3.1. Aglomeração seletiva .....	30
3.7.3.2. Flotação .....	31
3.7.4. Processo Térmico.....	32
3.7.5. Processos Mistos.....	36
<b>4. CONCLUSÃO .....</b>	<b>38</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>39</b>

## TABELAS

Tabela 3.1: Reserva e Produção Mundial .....	5
Tabela 3.2: Produção Mundial de Minério Ferro em 2012 Mt (U.S. Geological Survey, 2013) .....	6
Tabela 3.3: Produção Minério Ferro por Empresa no Brasil e Projeções .....	9
Tabela 3.4: Caracterização de Minério de Ferro (Sacramento, 2010).....	13
Tabela 3.5: Comparação Entre Especificações de Diferentes Países .....	13
Tabela 3.6: Composição Minério Ferro Chinês .....	17
Tabela 3.7: Principais Minerais Fósforo Encontrados em Minério de Ferro (Nunes e Valadão - 2012).....	22

## FIGURAS

Figura 3.1: Produção de Minério de Ferro no Mundo.....	7
Figura 3.2: Exportações Brasileiras de Minério de Ferro.....	8
Figura 3.3: Preço Médio do Minério de Ferro.....	12
Figura 3.4: Ocorrência Formações Ferríferas Pré-cambrianas (Ramanaidou e Wells 2014)	15
Figura 3.5: FFB do Pré câmbrio, Ispeming, Michigan (EUA) .....	16
Figura 3.6: FFB: Mina Capanema – MG. (Ramanaidou e Wells – 2014).....	16
Figura 3.7: Microestrutura mostrando dendritas de Magnetitas salpicadas com pequenas inclusões de apatitas. ....	18

## RESUMO

O presente trabalho tem por finalidade fazer uma revisão da literatura sobre a ocorrência de fósforo em minérios de ferro provenientes das minerações ao redor do mundo. A revisão se estende para os processos de remoção do fósforo destes minérios até o limite da especificação exigida pela indústria siderúrgica. O fósforo é um contaminante que pode apresentar difícil remoção, principalmente quando não se conhece o seu modo de ocorrência nos minérios. A revisão é feita através da investigação da forma de associação destes elementos com as fases mineralógicas, e buscando apresentar os aspectos relativos à remoção do fósforo nos minérios de ferro. O fósforo pode ser removido do minério de ferro por rotas de tratamento muito distintas. A gênese da reserva, mineralogia, custo e sustentabilidade definem a tecnologia a ser aplicada. Os artigos pesquisados citam remoção por processos físicos (flotação e aglomeração seletiva), químicos (lixiviação), térmicos, biolixiviação e processos mistos com resultados de remoção acima de 90% e fósforo residual menor que 0,05%, valor máximo exigido na maioria dos produtos gerados no processamento do minério de ferro.

Palavras-chave: minério de ferro, fósforo, remoção.

## ABSTRACT

This paper aims to review the literature on the occurrence of phosphorus in iron ores from the mines around the world. The revision extends to the phosphorus removal processes these ores up to the limit of the specification required by the steel industry. Phosphorus is a contaminant that presents difficulty in removal, especially when you do not know how it occurs in ores. The review is done by investigating the form of association of these elements with the mineralogical phases, and seeking to present the aspects concerning the removal of phosphorus in iron ores. Phosphorus can be removed from iron ore through treatment routes ore very distinct way. The genesis of mineral reserves, mineralogy, cost and sustainability define the best technology applied. The articles mentioning searched by removal processes, thermal, biological, physical processes (selective flotation and agglomeration), chemical (steeping) and mixed extraction processes results in removal of greater than 90% and the residual phosphorus content of less than 0.05%, maximum value required on most products generated in the processing of iron ore.

Keywords: iron ore, phosphorus, removal.

## 1. INTRODUÇÃO

As reservas mundiais de minério de ferro são da ordem de 170 bilhões de toneladas (Tabela 3.1). As reservas brasileiras que podem ser lavráveis, com um teor médio de 50,3% de ferro, representam 11,7% das reservas mundiais. Os principais estados brasileiros detentores de reservas de minério de ferro são: Minas Gerais (70%), Mato Grosso do Sul (15%) e Pará (13%).

A produção mundial de minério de ferro em 2012 foi estimada em 3,0 bilhões de toneladas (aumento de 2% em relação a 2011) (JESUS - 2013).

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre. A percentagem média na crosta é de 5,0 % e ocorre como constituinte majoritário ou minoritário em todas as classes minerais. Essa diversidade existe devido a sua abundância e alta capacidade de oxidar ou reduzir conforme o ambiente. Mais de 400 minerais apresentam Fe em teores detectáveis, cujas concentrações variam de menos de 1 % a mais de 70 %.

Apesar da ampla distribuição dos minerais de ferro, apenas poucas classes minerais são consideradas economicamente exploráveis. Isso ocorre pela quantidade de ferro presente nesses minerais ou pela concentração desses minerais nas rochas, que formam os corpos de minérios.

O minério de ferro é o principal bem mineral produzido no mundo em termos de quantidade e aplicação. Novas tendências, em relação aos processos e equipamentos empregados na produção de concentrados, visam atender ao aumento da demanda por minérios de alta qualidade, com menor custo e menor impacto ambiental.

Os depósitos de minério de ferro têm apresentado cada vez mais composições mineralógicas complexas, uma vez que os minérios mais ricos estão se esgotando. Os maiores problemas estão relacionados aos teores em ferro cada vez mais baixos e rejeitos cada vez maiores. Minerais portadores de fósforo e também sulfetos estão se tornando comuns nos depósitos.

A presença de fósforo em teores elevados torna o aço quebradiço e com fraturas, o que influencia o valor de mercado do minério de ferro.

Os métodos usuais de beneficiamento normalmente não são capazes de remover totalmente o fósforo presente em alguns tipos de minérios de ferro, buscando tornar o teor deste contaminante aceitável, abaixo de 0,05%.

A forma na qual o fósforo se encontra nos minérios de ferro ainda não é bem conhecida. Com base em resultados encontrados para amostras sintéticas de goethita ( $\alpha$ -FeOOH) e hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pode-se inferir que o fósforo se apresenta, provavelmente, na forma de fosfato adsorvido na superfície das partículas ou ocluído nos microporos. Outra possibilidade é que o fósforo esteja localizado dentro da estrutura dos oxihidróxidos ou ainda como um mineral fosfatado. Para amostras sintéticas a literatura relata que a goethita apresenta maior capacidade de adsorção de fosfato que a hematita, certamente devido à maior área superficial e porosidade das partículas de goethita. A compreensão do modo de ocorrência desse elemento nos minérios certamente trará novas informações que, eventualmente, poderão subsidiar o desenvolvimento de métodos para a sua remoção (CURI – 1991; COELHO – 1999; COUTO - 2009).

## 2. OBJETIVO E RELEVÂNCIA

O presente estudo pretende realizar uma revisão da literatura sobre fósforo em minério de ferro: ocorrência e métodos de remoção.

### 2.1.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Realizar uma revisão detalhada sobre:

- Gênese dos depósitos de minérios de ferro;
- Fosfatos – aspectos gerais;
- Origem do fósforo nos depósitos de minérios de ferro;
- Diferentes modos de ocorrência do fósforo nos depósitos de minérios de ferro;
- Processos aplicados para redução do teor de fósforo dos minérios de ferro.

### 2.2.RELEVÂNCIA DO ESTUDO

A relevância deste trabalho está relacionada com a qualidade do aço, ou seja, os produtos da indústria do aço apresentam uma grande variedade de elementos deletérios em sua composição. O fósforo é uma das principais impurezas contidas, influenciando fortemente sua qualidade, e alterando as características específicas desejadas para esses produtos. Os principais efeitos do fósforo sobre o aço são:

- a) Aumento da dureza;
- b) Diminuição da ductilidade;
- c) Fragilidade a frio;
- d) Propicia o surgimento de *ghost lines* (faixas de ferritas ricas em fósforo formadas por trabalho mecânico) em aços com teores mais elevados de carbono;
- e) Em altas concentrações o fósforo aumenta a fragilidade a quente.

Além da qualidade dos produtos da indústria, o teor de fósforo tem influência no preço do minério de ferro. (CHIAVERINI - 1990; CRUZ *et.al.* - 1994; LIU *et.al.* - 1996).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1.PANORAMA DO MERCADO PARA MINÉRIO DE FERRO

O aço é um produto essencial para a civilização moderna, cuja produção é considerada a espinha dorsal do desenvolvimento industrial de um país. O minério de ferro é uma das matérias primas de uso mais antigo, tendo sido descoberto no período Neolítico e, desde então, ampliado o seu leque de aplicação.

A produção mundial do minério de ferro vem aumentando nos últimos anos e encontra-se bem distribuída entre os continentes. A produção mundial de ferro (produto) atingiu 2,8 bilhões de toneladas, com grande contribuição da produção chinesa, que se tornou o maior produtor mundial, seguido da Austrália com 480 milhões de toneladas e em terceiro encontra-se o Brasil com 390 milhões de toneladas (Tabela 3.1 e Tabela 3.2) (USGS - 2011).

A exportação brasileira de minério de ferro e pelotas vem aumentando nos últimos anos sendo que em 2010 totalizaram 310,9 milhões de toneladas e, comparado com 2009, teve aumento de 16,9% na quantidade e 118,3% no valor (JESUS - 2013).

**Tabela 3.1: Reserva e Produção Mundial**

Discriminação Países	Reservas (10 <sup>6</sup> t)	Produção (10 <sup>3</sup> t)		
	2012 <sup>(e)</sup>	2011 <sup>(e)</sup>	2012 <sup>(e)</sup>	%
Brasil <sup>(1)</sup>	19.948	398.131	400.822	13,4
China <sup>(2)</sup>	23.000	1.330.000	1.300.000	43,3
Austrália	35.000	488.000	525.000	17,5
Índia	7.000	240.000	245.000	8,2
Rússia	25.000	100.000	100.000	3,3
Ucrânia	6.500	81.000	81.000	2,7
Outros países	53.552	302.869	348.178	11,6
<b>TOTAL</b>	<b>170.000</b>	<b>2.940.000</b>	<b>3.000.000</b>	<b>100,0</b>

Fonte: DNPM/DIPLAM; USGS – *Mineral Commodity Summaries - 2013*

(1) reserva lavrável; (2) Estimativa de produção da China baseada em minério bruto; (e) dados estimados, exceto Brasil.

Tabela 3.2: Produção Mundial de Minério Ferro em 2012 Mt (U.S. Geological Survey, 2013)

País	Produção da Mina		Reservas	
	2011	2012	ROM	Fe Contido
United States	55	53	6,900	2,100
Australia	488	525	35,000	17,000
Brazil	373	375	29,000	16,000
Canada	34	40	6,300	2,300
China	1,330	1,300	23,000	7,200
India	240	245	7,000	4,500
Iran	28	28	2,500	1,400
Kazakhstan	25	25	2,500	900
Mauritania	12	12	1,100	700
Mexico	15	13	700	400
Russia	100	100	25,000	14,000
South Africa	60	61	1,000	650
Sweden	25	25	3,500	2,200
Ukraine	81	81	7,500	2,300
Venezuela	17	20	4,000	2,400
Other countries	59	61	12,000	6,000
World total (rounded)	2,940	3,000	170,000	80,000

Os depósitos brasileiros e australianos são importantes, tanto por seu volume, quanto pelos altos teores médios de seus minérios, que são superiores a 62% de ferro, contra os 51,6% verificados pela média mundial (BDMG - 2002), o que os coloca como os dois maiores produtores de ferro contido no mundo. Além disso, essas reservas apresentam vantagens por suas características tecnológicas naturais, cujas jazidas são de fácil extração, produzindo grandes volumes a custos baixos.

As reservas brasileiras representam 6,4% (21 bilhões de toneladas) das reservas mundiais, ocupando o quinto lugar entre as maiores do mundo. Essas reservas estão distribuídas da seguinte maneira: Minas Gerais (70%), Pará (7,3%), Mato Grosso do Sul (21,5%) e outros estados (1,2%). Se considerarmos também as reservas inferidas, o Brasil tem o seu potencial significativamente aumentado, totalizando 62 bilhões de toneladas de minério de ferro. O gráfico da Figura 3.1 mostra a evolução da produção de minério de ferro no Mundo e o crescimento da produção brasileira.

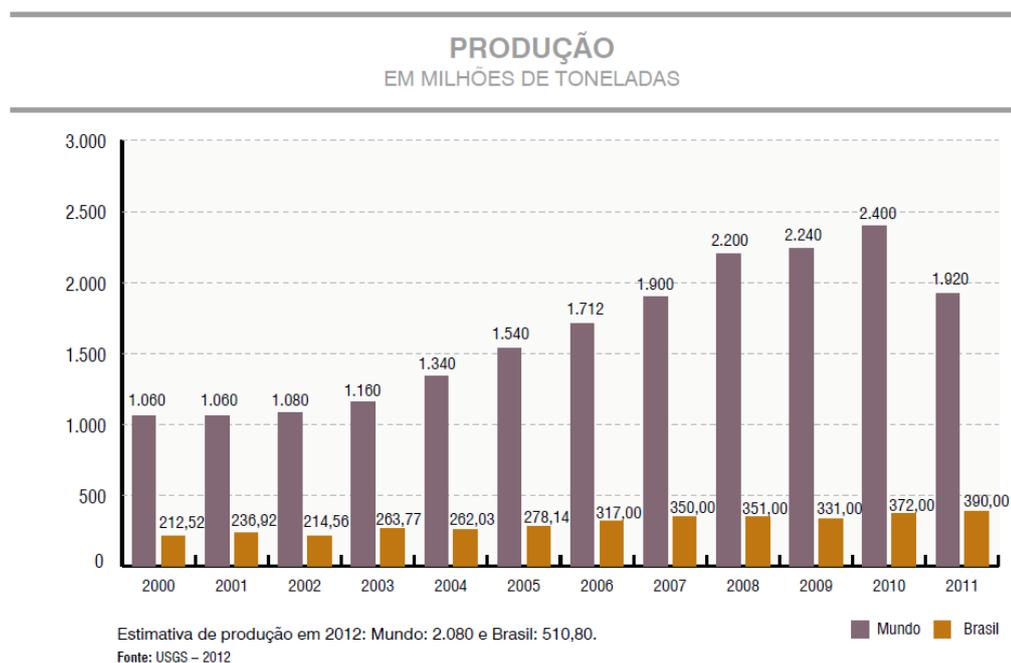


Figura 3.1: Produção de Minério de Ferro no Mundo

## 3.2. MINÉRIO DE FERRO NO BRASIL

### 3.2.1. Reservas

As reservas medidas e indicadas de Minério de Ferro no Brasil atingem 29 bilhões de toneladas, colocando o País em segundo lugar em relação às reservas mundiais, de 180 bilhões de toneladas. Porém, considerando-se as reservas em termos de Ferro contido no minério, o Brasil destaca-se no cenário internacional. isto ocorre devido ao alto teor encontrado nos minérios (60% de Ferro), no Pará, e (50% de Ferro) em Minas Gerais (IBRAM – 2013).

### 3.2.2. Mercado

A participação do setor mineral no total das exportações brasileiras, em 2013, foi de 23,5%, sendo que só as exportações de minério de ferro foram responsáveis por 13,4% do total exportado.

Em 2013 cresceu também a arrecadação da Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais (Cfem), R\$ 2,376 bilhões no período, representando um aumento de 29,5% em relação a 2012. O minério de ferro liderou o resultado, com participação de 74% desse total (MME - 2013).

### 3.2.3. Exportações Brasileiras

A receita bruta, em dólares norte-americanos, em 2011, proveniente das exportações brasileiras de Minério de Ferro, atingiu US\$ 41,8 bilhões, sendo este valor superior ao realizado em 2010, que alcançou US\$ 28,9 bilhões (IBRAM – 2013).

Nos últimos oito anos as exportações brasileiras de Minério de Ferro alcançaram níveis elevados como mostra a Figura 3.2:



(\*) Total exportado das empresas associadas do SINFERBASE, em 2011, foi 287.060 milhões de toneladas

Até novembro/2012 – Exportação: 294 milhões de toneladas

(\*\*) FOB – (Free on Board) Livre a Bordo – Valor médio do ano

Fonte: MDIC – 2012

Figura 3.2: Exportações Brasileiras de Minério de Ferro

### 3.2.4. Produção

O Brasil é o segundo maior produtor de Minério de Ferro, conforme o *U.S. Geological Survey* e a *UNCTAD* (Conferência das Nações Unidas para o Comércio e o Desenvolvimento). De acordo com essas fontes, em 2011 os três maiores produtores foram a China com 1,33 bilhões de toneladas, a Austrália com 480 milhões de toneladas e o Brasil com 390 milhões de toneladas. No entanto, quando se leva em conta o teor médio do Minério de Ferro chinês, a produção da China pode ser considerada de 380 milhões de toneladas, comparativamente com o Minério de Ferro de Austrália e do Brasil (USGS – 2013).

As maiores empresas produtoras no Brasil são: Vale com 84,52%, CSN com 5,45%, Samarco com 6,29%, MMX com 2,03% e Usiminas com 1,71% (Tabela 3.3).

Os principais estados produtores no Brasil são: MG (67%), PA (29,3%) e outros (3,7%) (OCEANICA – 2013).

Tabela 3.3: Produção Minério Ferro por Empresa no Brasil e Projeções

Ranking	Empresa / Ano	2011	2012	2015	2016
1	Vale	311.800	360.000	425.000	425.000
2	CSN	20.100	30.000	89.000	89.000
3	Samarco	23.223	24.000	30.500	30.500
4	Ferrous Resources	-	3.000	23.000	40.000
5	Outros	-	-	15.000	20.000
6	MMX	7.500	13.000	42.500	42.500
7	Usiminas	6.300	12.000	29.000	29.000
8	Namisa	-	8.000	-	-
9	Anglo American	-	5.500	35.000	35.000
10	Mineração Corumbaense	-	5.000	10.000	10.000
11	V&M	-	5.000	5.000	5.000
12	Arcelor Mittal	-	4.300	15.000	15.000
13	Mhag	-	1.000	12.000	12.000
14	Bahia Mineração	-	-	20.000	20.000
15	Bemisa	-	-	2.000	5.000
16	Manabi	-	-	-	31.000
<b>TOTAL</b>		<b>368.923</b>	<b>470.800</b>	<b>751.000</b>	<b>809.000</b>

Fonte: IBRAM estimativas – 2012

Valores em mil toneladas

### 3.2.5. Mineradoras

As principais empresas produtoras de minério de ferro no Brasil são: Vale, Minerações Brasileiras Reunidas S/A (MBR), Samarco Mineração S/A e Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). Com a incorporação da S/A Mineração da Trindade (SAMITRI), Ferteco Mineração

S/A, Mineração Socoimex Ltda. e a participação acionária na Samarco Mineração S/A (50,0%) e Minerações Brasileiras Reunidas S/A (100,0% do Grupo CAEMI) a Vale passou a ser a maior produtora de minério de ferro em nível mundial.

A Vale lavra minério de ferro nos estados de Minas Gerais, Pará e Mato Grosso do Sul.

Em Minas Gerais a Vale opera as minas de Cauê e Conceição (município de Itabira); Fábrica (Ouro Preto/Congonhas/Belo Vale), Fazendão (Catas Altas); Gongo Soco (Barão de Cocais); Timbopeba (Ouro Preto); Água Limpa (Santa Bárbara/Rio Piracicaba); Alegria (Mariana), Brucutu (São Gonçalo do Rio Abaixo); Córrego do Feijão (Brumadinho) e Fábrica Nova (Mariana).

A capacidade instalada de produção nessas minas é da ordem de 181,1 milhões de toneladas por ano (ROM – *Run Of Mine*) e as usinas de beneficiamento nelas instaladas têm uma capacidade instalada de 140,6 milhões de toneladas por ano.

No Pará, a Vale opera a mina de Ferro de Carajás (município de Parauapebas), com capacidade instalada de produção de 114,0 milhões de toneladas por ano (ROM) e 100,0 milhões de toneladas por ano de minério beneficiado.

No Mato Grosso do Sul, a Vale (através da Mineração Urucum S/A) opera a mina Morro do Urucum (município de Corumbá), com capacidade instalada de 2,2 milhões de toneladas por ano (ROM) e 2,1 milhões de toneladas por ano minério beneficiado.

Minerações Brasileiras Reunidas S/A – MBR (arrendada pela Vale) lavra minério de ferro no estado de Minas Gerais nos municípios de Brumadinho (Mina da Jangada – capacidade instalada de produção de 6,5 milhões de toneladas por ano (ROM), Itabirito (Mina do Pico – 22,0 milhões de toneladas por ano), Nova Lima (Minas: Capão Xavier – 17,5Mt/ano e Tamanduá – 31,0Mt/ano). A capacidade total de produção dessas minas é de 65,8Mt/ano. O minério é beneficiado nos municípios de Brumadinho (Instalação de Tratamento de Minérios ITM – Jangada) capacidade instalada de produção de 4,5Mt/ano, Itabirito (ITM-Pico – 22,0Mt/ano) e Nova Lima (ITM-Mutuca – 8,5Mt/ano, ITM-Vargem Grande – 27,5Mt/ano e ITM Abóbora – 6,5Mt/ano). A capacidade total instalada de produção das usinas da MBR é de cerca de 69,0MT/Ano.

Em 2008 a Vale arrendou os direitos minerários da MBR e passou a ser responsável pela operação de suas minas e usinas.

A Samarco Mineração S/A (Vale – 50,0%, BHP Bilinton do Brasil – 50,0%) lavra minério de ferro na Mina de Alegria (Mariana/Ouro Preto/MG), com capacidade instalada de 26,0Mt/ano (ROM). O minério é beneficiado na Usina do Germano (Mariana/MG) - capacidade: 15,5Mt/ano.

A Companhia Siderúrgica Nacional - CSN (Vicunha Siderurgia, 42,74%, ADR – 18,07%, BNDESPAR – 6,28%, Outros: 32,91%) lavra e beneficia minério de ferro em Congonhas/MG, na Mina Casa de Pedra, que tem capacidade instalada de produção de 21,0Mt/ano de ROM e de 20,0Mt/ano de minério beneficiado (JESUS - 2013).

### **3.2.6. Preços**

Os preços de minério de ferro, seja para o granulado, fino (*sinter-feed* e *pellet-feed*) ou pelota são determinados em negociações anuais, entre compradores (siderurgias) e vendedores (mineração) em determinada época do ano, para vigorarem nos próximos períodos de seis meses ou nos próximos anos.

O preço, em geral, é fixado para um determinado teor de ferro (base 65% Fe) por unidade metálica (1%) em centavos de dólar (US\$ cents) em base seca, e em função do grau de beneficiamento que o minério foi submetido. Economia de escala a parte, os elementos de custo que mais influenciam na formação dos preços são: custo de mineração, tratamento e concentração e os de transporte. A proporção de cada um varia de caso a caso, bem como de país para país. Outros fatores como o tipo de transação, o status do comprador, transporte transoceânico e condições do mercado na época da transação, são fatores também importantes. Bônus e penalidades são aplicados se os teores de ferro contido no minério estiverem fora do padrão contratado bem como teores de impurezas, como o fósforo. A Tabela 3.3 mostra a variação do preço de minério de ferro nos últimos anos (PEREIRA – 2012).

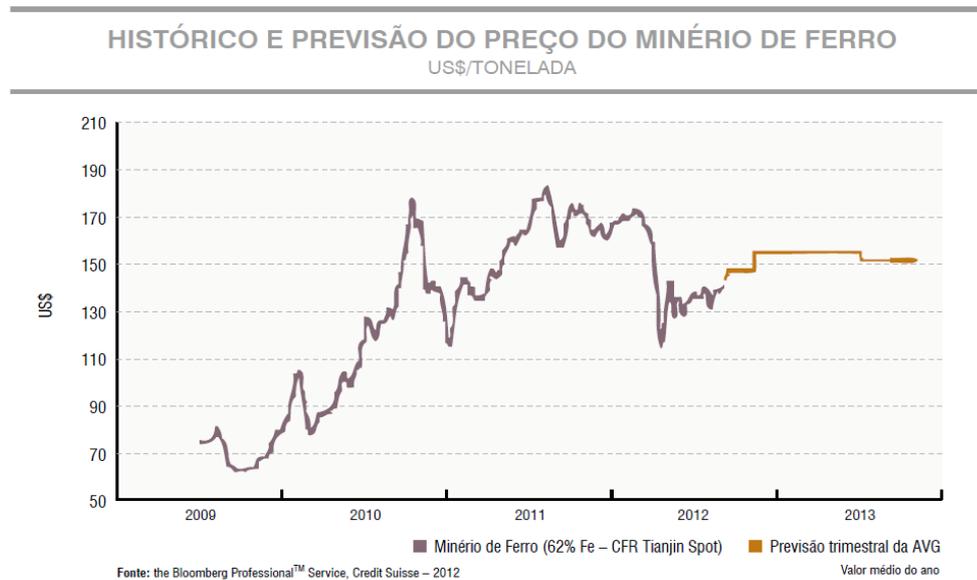


Figura 3.3: Preço Médio do Minério de Ferro

### 3.2.7. Demanda por minério de Ferro

O mercado mundial tende a manter dependência das exportações de minério de ferro australianas e brasileiras pelo menos até final de 2015. Estes dois países possuem um *market share* (fatia de mercado) de 70-72%.

Além disso, há uma contribuição acentuada de novos projetos no médio prazo, o que irá influenciar a curva de oferta e de demanda do minério entregue à China. Segundo estudos do banco *Credit Suisse*, neste médio prazo, estaremos diante de desafios técnicos e logísticos, uma vez que a qualidade do minério estaria em declínio (IBRAM – 2013).

## 3.3.ESPECIFICAÇÕES DE MINÉRIO DE FERRO

A comercialização do minério de ferro depende de suas características físicas referentes ao tamanho das partículas (granulometria) e químicas, que corresponde aos teores de ferro e outras impurezas associadas ao minério (Tabela 3.4).

Tabela 3.4: Caracterização de Minério de Ferro (Sacramento, 2010)

Produtos	Faixas de Tamanhos (mm)	Teores (%)
Lump Comum	12,2 – 152,4 (15% é menor que 12,5)	Fe: 68 – 69 P: 0,045 Umidade: 1
Lump	12,5 – 152,4 (10% é menor que 12,5)	Fe: 68 – 69 P: 0,045 Umidade: 4 – 7
Peble	10,0 – 75,0 (20% é menor que 10,0)	Fe: 66 – 68 P: 0,050 Umidade: 2 – 4
Natural Pellet Ore	5,0 – 25,0 (10% é menor que 5,0)	Fe: 66 – 68 P: 0,060 Umidade: 2 – 4
Standard Sinter Feed SiO <sub>2</sub> – 4 a 6%	Menores que 6,35 (Máximo de 10% maior que 6,35) (Máximo de 42% menor que 0,15)	Fe: 64,5 P: 0,070 Umidade: 4 – 6
Pellet Feed Fines SiO <sub>2</sub> – teores menores que 2%	Menores que 0,15 (Mínimo de 80 a 90% menores que 0,044)	Fe: 67,5 P: 0,018 Umidade: 8

As especificações garantidas por cada país refletem a complexidade do minério e as dificuldades do processamento. Como pode ser visto na Tabela 3.5, Austrália tem como parâmetros críticos o fósforo e o cobre, o Brasil Umidade, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Índia SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e enxofre (SACRAMENTO – 2013).

Tabela 3.5: Comparação Entre Especificações de Diferentes Países

Parâmetro (%)	País		
	Índia	Austrália	Brasil
Fe (min)	63,5	63	64,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (máx)	3,5	2,8	3,5
SiO <sub>2</sub> (máx)	3,5		4,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>		7,5	
P (máx)	0,03	0,078	0,027
S (máx)	0,05	0,03	0,007
Cu (máx)		0,03	
Umidade (máx)	7	5,7	8

### 3.4.GÊNESE DOS DEPÓSITOS DE MINÉRIO DE FERRO

De acordo com ARAÚJO (2010), o conhecimento da gênese do minério contribui para a definição de rotas de beneficiamento, com possibilidade de definição de ações operacionais mais econômicas e estabelecimento de planos de lavra mais realísticos, rotas de tratamento de minério mais otimizadas com processos mais econômicos para a produção.

Os depósitos de minério se formaram sob a ação de intemperismo diverso e um longo período geológico. De acordo com CHEMALE e TAKEHARA (2013), os depósitos podem ser classificados, geologicamente, em cinco categorias principais:

- Depósitos sedimentares acamados ou formações ferríferas bandadas (Ex.: Algoma, Carajás, Lago Superior e Rapitan);
- Depósitos relacionados a atividades magmáticas e/ou vulcano-sedimentar (Ex: Kiruna, Hércules e *Lahn-Dill*);
- Depósitos formados por metamorfismo de contato (Ex: *Skarn*);
- Depósitos sedimentares oolíticos e pisolíticos (Ex: Clinton-Minette);
- Depósitos resultantes de alteração e acúmulo em superfície.

Esta divisão ainda gera controvérsias e continua a ser discutida.

#### 3.4.1. Depósitos sedimentares acamados ou formações ferríferas bandadas

Corresponde a mais importante de todas as classes de mineralizações ferríferas, pois é a que tem predominância de valor econômico (Figura 3.4). Constitui os maiores depósitos de minério de ferro do mundo, com teores médios de ferro que variam de 20% a 35% e, em alguns casos, chegam a mais de 55%.

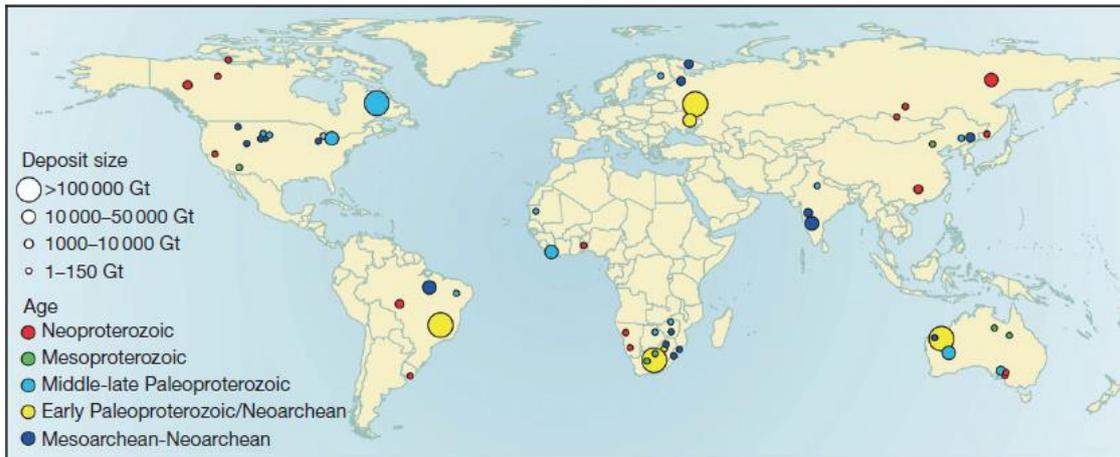


Figura 3.4: Ocorrência Formações Ferríferas Pré-cambrianas (Ramanaidou e Wells 2014)

Além da importância econômica, a origem dessas rochas, finamente bandadas e compostas quase que exclusivamente por Fe, Si e oxigênio, ainda é motivo de estudos e controvérsias.

A fonte dessa imensa quantidade de ferro é ainda incerta. É aceito que seja produto da deposição de fluidos hidrotermais que teriam lixiviado basaltos subjacentes, dos quais as FFB (Formações Ferríferas Bandadas) teriam herdado parte da assinatura geoquímica.

Geralmente as FFB apresentam, além dos seus componentes maiores Fe-Si-O, constituintes menores tais como Al, Ti, K e Rb, relacionadas às, então, grandes bacias desenvolvidas no Arqueano-Proterozóico, hoje encontradas na Austrália, África do Sul e América do Norte (LINDEMAYER *et.al.* - 2001).



Figura 3.5: FFB do Pré câmbrio, Ispeming, Michigan (EUA)

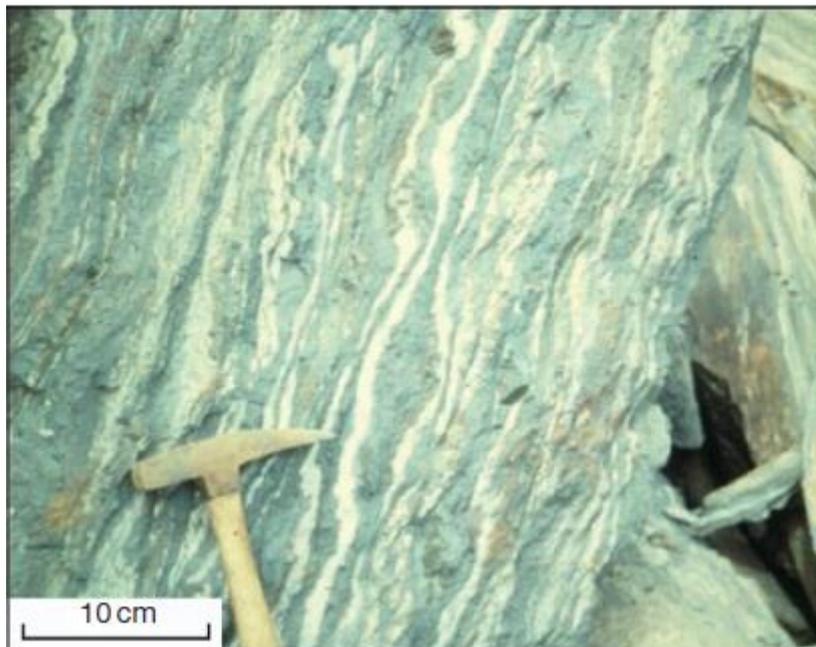


Figura 3.6: FFB: Mina Capanema – MG. (Ramanaidou e Wells – 2014)

As FFB, por si só, fornecem atualmente 50% do minério de ferro em todo o mundo. Elas são sinônimas para os itabiritos do Brasil (Figura 3.6) e taconita dos Estados Unidos (Figura 3.5), na região do Lago Superior. Cinquenta por cento dos depósitos de minério de ferro hospedados em FFB estão localizados na China e, em certa quantidade, na América do Norte. A China representa cerca de 80% do FFB extraído, globalmente, com uma produção anual de

1.200 milhões de toneladas. A Tabela 3.6 mostra teores de fósforo para operações de minério de ferro na China.

Tabela 3.6: Composição Minério Ferro Chinês

Mina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	S (%)	P(%)
Tangshan Jidong	0.50	0.048	0.022
Shaogang Qianan	–	0.06	0.022
Jinan Local	0.83	0.112	–
Benxi Nanfen	0.51	0.018	0.016
Tianjin Hanx	0.50	0.205	–
Anshan Qidashan	0.71	0.59	0.03
Anshan Gongchangling	1.29	0.52	0.02
Taiyuan Ekou	0.77	0.146	0.023
Taiyuan Local	2.53	0.128	0.04
Wuhan Local	1.39	0.259	0.019
Meishan Local	–	0.58	0.36
Manshan Aoshan	1.51	0.16	0.54
Manshan Dondshan	3.07	0.55	0.84
Manshan Tao	0.89	0.33	0.014

### 3.4.2. Depósitos relacionados a atividades magmáticas e/ou vulcano-sedimentar

A este grupo pertencem os minérios de magnetita-apatita, que podem ser classificados em dois grandes grupos:

- Alto teor de titânio e ricos em apatita (aproximadamente 30%);
- Baixo teor de titânio, magnetita com variáveis quantidades de apatita (tipo minério de Kiruna), principalmente associado com rochas vulcânicas. (MOKHTARI - *et. al.* 2013).

Dentre os dois grupos, o minério tipo Kiruna é o mais importante. Ocorre em várias partes do mundo. Os minérios deste grupo são compostos basicamente por magnetita fina com disseminações finas de apatitas e outros minerais acessórios: actinolita, biotita, calcita, quartzo, titanita, diopósio e albita (CHAI *et.al.* - 2014; CHEMALE e TAKEHARA - 2013; DUCHESNE - 1999; ZHANG *et.al.* - 2009).

Os minérios de magnetita-apatita na área de Kiruna, norte da Suécia, são geralmente considerados como sendo de origem magmática formado em um ambiente subvulcanico-vulcânico durante o início do Proterozóico (HARLOV *et. al.* - 2002).

As magnetitas podem ser divididas em dois tipos: um minério rico em fósforo, 0,1% até 4% de P, e um pobre em fósforo, menos que 0,1% (HARLOV *et. al.* - 2002).

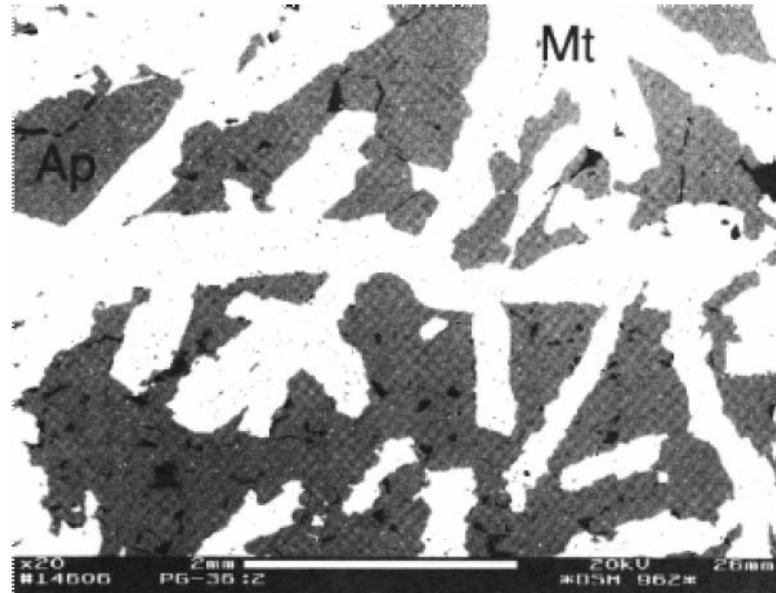


Figura 3.7: Microestrutura mostrando dendritas de Magnetitas salpicadas com pequenas inclusões de apatitas.

Nos minérios de ferro tipo Kiruna a apatita é o mineral de fósforo dominante. A distribuição da apatita não é uniforme neste tipo de minério (Figura 3.7). Em camadas individuais ou bandas, no entanto, a distribuição de apatita é persistente. Bandas de apatita semelhante ao minério do tipo Kiruna, rico em apatita, é um componente encontrado até em outros tipos de minério em ambientes geológicos semelhantes. Há vários exemplos de minérios do tipo *skarn*, onde o teor de fósforo é tão alto quanto nas ocorrências ricas em fósforo de Kiruna. Nos depósitos de minério de ferro e cobre em *Tjaarrojaakka*, altos teores de fósforo são frequentemente encontrados. No norte da Suécia há também o enriquecimento apatita nos minérios e rochas que se encontram abaixo dos minérios Kiruna. Estes minérios são considerados sedimentares (PARAK - 1985).

### 3.4.3. Depósitos Formados por Metamorfismo de Contato

Um exemplo de minérios desta classificação são os minérios tipo *Skarn*. O termo "*skarn*" surgiu nos finais do século XIX, introduzido pelos mineiros das minas de ferro de *Norborg* e *Langban* (Suécia), quando se referiam à ganga calcossilicatada que acompanhava o minério. Este termo aparece pela primeira vez na literatura em 1875, por Tornebohm (ZHARIKOV - 1970).

São gerados pela intrusão de corpos ígneos dentro de camadas de rochas sedimentares carbonáticas, nas quais o processo de diferenciação do líquido magmático, enriquecido em minerais de minérios, em contato com essas rochas carbonáticas geram depósitos com texturas típicas (MEINERT - 1992; EINAUDI e BURT - 1982).

A magnetita é o principal mineral de minério de ferro em *skarns*. Os teores dos minérios são tipicamente de 40% a 50% em peso de ferro com baixos teores de sulfetos (CHEMALE e TAKEHARA - 2013).

### 3.4.4. Depósitos Sedimentares Oolíticos e Pisolíticos (Tipo Clinton-Minette)

Os depósitos de ferro de origem sedimentar distribuem-se amplamente tanto geográfica como temporal e são gerados em todas as épocas geológicas. São vários os tipos desses depósitos, porém as formações ferríferas bandadas e os *ironstones* são, economicamente, os mais importantes (STANTON - 1972).

Dentre os *ironstones*, que revelam comumente textura oolítica, são clássicos os depósitos da América do Norte, conhecidos como tipo *Clinton e minette*, constituídos de leitos ferruginosos intercalados em folhelhos, arenitos e margas (ROBB – 2005; BEKKER *et al.* 2010).

Os minérios tipo *Clinton* são hematíticos e os do tipo *Minette* são goethíticos (CHEMALE e TAKEHARA - 2013).

No Brasil, as ocorrências do minério oolítico parecem restritas nas bacias do Parnaíba (Formação Pimenteiras, Tocantins), Amazonas (rio Jatapu, Amazonas) e Paraná (Serra do Roncador, Mato Grosso). (HENNIES - 1969; DARDENNE e SCHOBENHAUS - 2001)

Minérios de ferro hematíticos oolíticos estão distribuídos pelos Estados Unidos, Europa Rússia, França e Alemanha e China (WEISSBERGER *et. al.* - 1986).

Na China, reservas medidas destes minérios ultrapassam 4,0 bilhões de toneladas e, a longo prazo, podem ultrapassar 10,0 bilhões de toneladas (YU e QI - 2011).

Minério hematítico oolítico é tipicamente caracterizado por baixo teor de ferro (Ferro total: 35%/50%) e elevado teor de fósforo (0,4% -1,8%) (LI *et.al.* - 2010).

### **3.4.5. Depósitos Resultantes de Alteração e Acúmulo em Superfície**

Localizados próximos aos depósitos ricos em ferro e formados a partir do processo de lixiviação de rochas ricas em ferro. Podem ser encontrados desde blocos rolados até como depósitos de ferro em paleocanais. Esses depósitos apresentam maior grau de impurezas por serem gerados a partir de várias fontes de sedimentos. Além, disso, apresentam os minerais de ferro com maior grau de hidratação. Os minerais hidratados de ferro, geralmente, apresentam altos teores de elementos deletérios que ficam aprisionados. Como exemplo tem os depósitos secundários do quadrilátero ferrífero que são placas e blocos de hematita em cimento limonítico/goethítico. Magnetita, hematita, diferentes hidróxidos e óxidos de Fe e Mn e fosfatos secundários estão presentes (SIMMONS – 1963; ROSIÈRE e CHEMALE – 2000; PILÓ e AULER – 2005; CHEMALE e TAKEHARA - 2013).

## **3.5. OCORRÊNCIA DE FOSFATOS**

O fósforo está contido nas rochas de depósitos de origens sedimentares e ígneos, constituídos principalmente por minérios apatítico e fosforito, e nos depósitos de origem biogenética.

Em minério de ferro de alto teor de fósforo, ele coexiste com outros minerais na forma de apatita ou fluorapatita. O fósforo está disseminado na borda de partículas minerais de óxido de ferro e incorporado em quartzo ou minerais de carbonato, e uma pequena quantidade está presente na rede de minerais de ferro (XIA *et.al.* - 2011).

A falta de informações precisas sobre a existência de fósforo, além da distribuição irregular dentro de alguns dos corpos de minério na formação Hamersley, tem limitado o desenvolvimento de técnicas de Desfosforação apropriadas. Uma vez que alguns dos minérios de ferro hospedados na FFB são compostos de minerais secundários produzidos pela desagregação das rochas primárias (MATINDE e HINO - 2011).

Os depósitos sedimentares e os depósitos de origem ígnea são os mais importantes do ponto de vista econômico. Os depósitos biogénéticos são concentrações orgânicas nitrogenadas, originadas pelos dejetos de aves, e se constituem de menos importância econômica (SOUZA - 2001).

O constituinte mais importante e frequente da classe dos fosfatos é a apatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ ]. Esta apresenta em solução sólida os ânions flúor, cloro, oxigênio e hidroxila, como também substituição parcial do fosfato pelos grupos carbonato e silicato. O Ca pode ser substituído pelo Mn, Sr, Pb, Cu, Zn, La e outros elementos de terras raras. Esta substituição iônica, típica dos fosfatos, resulta em relações químicas e estruturas complexas.

Além da apatita, vários outros fosfatos podem ser encontrados em depósitos de minérios de ferro (Tabela 3.7). Esses fosfatos são geralmente secundários, formados a partir do intemperismo sobre materiais originais com disponibilidade em fósforo (apatita e monazita, por exemplo). Os fosfatos secundários mais comuns em minérios de ferro são os fosfatos ricos em alumínio e/ou ferro. A wavellita, senegalita e turquesa estão sendo frequentemente detectadas em minérios de ferro brasileiros (NUNES - 2012).

Tabela 3.7: Principais Minerais de Fósforo Encontrados em Minério de Ferro (NUNES - 2012)

Mineral	Fórmula Química
Apatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$
Wavellita	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Senegalita	$\text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Turquesa	$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Strengita	$\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Rockbridgeita	$\text{Fe}^{2+}0.75\text{Mn}^{2+}0.25\text{Fe}^{3+}4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$
Frondelita	$\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$
Gorceixita	$\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Barrandita	$(\text{Al}, \text{Fe})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Variscita	$\text{Al}(\text{PO}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

### 3.6.DISTRIBUIÇÃO DO FÓSFORO EM MINÉRIO DE FERRO

A desfosforação é um problema de grande importância na metalurgia. Na proporção de um por cento de fósforo torna o ferro facilmente fusível, uma propriedade importante na fundição, porém, infelizmente, acompanhado por uma grande fragilidade.

Em aço baixo carbono, 0,1%, é impossível a laminação, impede a têmpera, e torna-se um metal frágil impróprio para qualquer uso.

O fósforo é de ocorrência muito comum em minérios de ferro. Os minérios mais abundantes são os mais pobres em ferro, e também são os que contem maior teor de fósforo. Estes minérios são caracterizados, geralmente, por 0,5% de fósforo, acompanhado por cerca de 30% de ferro. O ferro gusa obtido a partir destes minérios pode conter até 2% de fósforo.

A remoção ou redução dos teores deste elemento é extremamente desejável ser executada no beneficiamento.

Para os minérios do quadrilátero ferrífero, como exemplo as rochas itabiríticas da jazida de Alegria (Complexo de minas de Alegria – Vale), as rochas ferríferas se associam ao fósforo da seguinte maneira:

**Itabirito Martítico:** principal minério de ferro a martita e baixo teor de fósforo;

**Itabirito Magnetítico:** apresenta a magnetita em maior proporção e baixo teor de fósforo;

**Itabirito Especularítico:** hematita especular o principal minério de ferro e teor de fósforo muito baixo;

**Itabirito Anfíbolítico:** caracterizado pela presença de pseudomorfos de anfíbólio (goethita/limonita), apresentando coloração ocre amarelado e teores de fósforo e perda ao fogo muito elevados;

As ocorrências do fósforo nos depósitos das regiões de Capanema e Alegria são na forma do mineral apatita (COELHO *et. al.* - 1999).

### 3.7.PROCESSOS DE EXTRAÇÃO

O fósforo é um contaminante que pode apresentar difícil remoção, principalmente quando não se conhece o seu modo de ocorrência nos minérios. É necessária uma investigação da forma de associação destes elementos com as fases mineralógicas, portanto caracterização química e mineralógica por análises químicas via úmida e ICP-OES, difração de raios X, microscopia ótica e espectroscopia *Mössbauer*, são imprescindíveis para determinar a melhor rota a ser aplicada para a extração do fósforo.

Há vários processos de remoção aplicados ao fósforo:

**Físicos:** a separação física é executada por cominuição, seguida por separação magnética ou flotação e é empregada para minerais primários, ou seja, quando os minerais de fosfato aparecem como inclusões nas matrizes de ferro. Baixa extração de fósforo, alto custo para moagem e perda na recuperação de ferro, são as desvantagens por este processo (KOKAL - 1990; KOKAL *et.al.* - 2003);

**Químicos:** quando o fósforo está disseminado na matriz de ferro formando criptocristais ou soluções sólidas com óxidos de ferro em mineralizações secundárias, somente processos químicos são aplicáveis com sucesso (KOKAL – 1990; KOKAL *et.al.* - 2003);

**Bioremoção:** tratamento do minério com microrganismos que interagem com os minerais de fósforo, tornando-o solúvel em uma solução em contato com este minério;

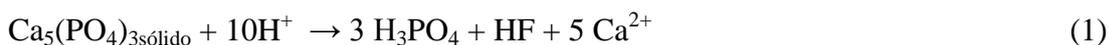
**Térmicos:** envolvem processos de aquecimento do minério em temperaturas altas (300°C a 1200°C), com o objetivo de desidratação da goethita e liberação do fósforo, redução do fósforo ou liberação do composto de fósforo para outras reações cerâmicas;

**Misto:** processos que associam duas ou mais das técnicas anteriores.

### 3.7.1. Processos Químicos

A lixiviação ácida tem sido considerada uma alternativa à flotação para remoção do fósforo de minério de ferro. Tecnicamente, o processo de lixiviação é mais simples tratando diretamente os finos do sinter sem restrições de granulometria como são necessárias na flotação.

O fósforo, na maior parte das contaminações no minério de ferro, apresenta-se na forma de apatita. A acidulação da apatita segue a reação abaixo (ZHANG e MUHAMMED - 1989):



JIN *et.al.* (2006) estudaram a extração usando meios ácidos e básicos. Foram ensaiadas amostras da mina de *Changde*, China. As amostras foram beneficiadas para uma granulometria menor que 0,075mm e as análises químicas indicam uma concentração de fósforo de 1,12%. Análises mineralógicas e raio-X mostraram que os minerais presentes são hematita, quartzo e caolinita. O fósforo distribui-se da seguinte maneira: 22,3% ocorrem como apatita, 67,9% está disseminada na matriz do ferro e somente 9,8% está presente em silicatos. Os meios lixiviantes usados foram: hidróxido de sódio, ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido nítrico.

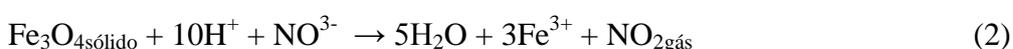
As seguintes considerações foram feitas para tratamento químico:

- Lixiviação alcalina é ineficiente para remover fósforo disseminado na matriz de ferro, mesmo aumentando a concentração do hidróxido de sódio. O aumento do tempo de residência diminui a remoção do fósforo devido aos fenômenos de reprecipitação;
- A lixiviação alcalina é eficiente para remoção da apatita e fósforo presente em silicatos;
- Lixiviação ácida é o método mais eficiente para remoção do fósforo de minério de ferro. Entre os ácidos ensaiados, o ácido sulfúrico é mais efetivo para este objetivo. O tempo de lixiviação é baixo (~20 minutos) e a perda de ferro é negligenciável (menor que 0,25%).

MATSUO e IAKA (1980) investigaram a desfosforação de minério de ferro usando lixiviação ácida, para um minério de ferro onde o fósforo se apresentava como apatita. Os ácidos aplicados foram: ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico. A concentração ótima de ácido encontrada foi entre 2% e 7%. O tempo foi no máximo 10 horas. Quando se aplica um tratamento térmico inicial, a extração de fósforo atinge 40%. Sem o tratamento térmico a extração máxima é de 20%.

FORSSBERG e ADOLFSSON (1981) investigaram a viabilidade econômica da remoção de fósforo por lixiviação ácida, onde a apatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ , é o mineral portador do fósforo. Foram usados ácidos: nítrico e clorídrico. Conclui-se que a viabilidade econômica do processo exige incluir o ácido fosfórico, obtido como subproduto, na análise econômica.

ZHANG e MUHAMMED (1989) usaram ácido nítrico para remover fósforo de minério região de Kiruna, na Suécia. Foi usado um concentrado de sinter, úmido sem prévio tratamento. A análise química mostrou composição de fósforo de 0,98% (22,25% em  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e ferro de 60,85%. Escolheu-se o ácido nítrico devido à baixa reatividade deste ácido com a magnetita que era o principal constituinte do minério testado. A desvantagem do uso do ácido nítrico era a formação dos  $\text{NO}_2$  ou  $\text{NH}_4^+$  devido às reações 2 e 3 o que resultaria maior consumo de ácido:



As condições de operação foram as seguintes:

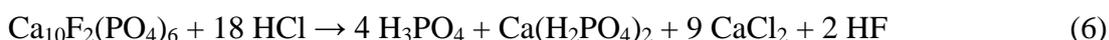
- Minério: finos de sinter (< 1mm);
- Solução: 5 a 6M HNO<sub>3</sub>
- Relação líquido/sólido: 0,3/0,35 l/kg;
- Velocidade do fluxo: 0,5/1,0 cm/min;
- Temperatura: ambiente (20/25°C);
- Duração: 20/30h.

As principais conclusões dos pesquisadores foram:

- O teor final de fósforo do sinter atende à especificação exigida para produção de aço;
- A remoção do fósforo atinge 95%;
- O controle da acidez da solução, mantida em alta concentração, resultou em uma baixa extração de ferro, ocasionando uma perda menor que 0,5%, porque a dissolução de magnetita é muito sensível;
- Houve redução significativa dos teores de álcalis, por exemplo, redução em 63% do potássio;
- Pequeno aumento na umidade, de 2% para 2,7%;
- Não houve mudança nas qualidades metalúrgicas do sinter na produção de ferro gusa;
- O controle da reação de dissolução da apatita é por difusão;
- Em função do controle da reação ser por difusão, a dissolução é mais afetada por variações da taxa de fluxo do que por variações da acidez inicial;
- A solução lixiviante final contém cerca de 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 2M de nitrato de cálcio e, aproximadamente, 0,1M de ferro.

OBIORAH *et al* (2011) estudaram os efeitos de tempo de residência, grau de diluição, concentração do lixiviante na Desfosforação do minério de *Agbaja*, Nigéria, usando ácido sulfúrico. O minério de *Agbaja* é um minério oolítico consistindo de goethita e magnetita, com alumina, sílica e fósforo como principais impurezas. O minério ensaiado possuía 1,60% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 47,4% de Fe. Encontraram a melhor condição de extração de fósforo para este minério com 36 minutos e 0,3 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

KANUNGO e SANT (1980) aplicaram lixiviação clorídrica para remoção de fósforo de minério de manganês com alto teor do elemento. O minério usado é da região de *Madhya Pradesh* e *Maharashtra*, Índia. Prévia análise mineralógica mostrou que o fósforo se encontrava como minerais de fosfato de cálcio e as análises químicas mostraram teores entre 0,266% e 0,490%. As reações que acontecem na lixiviação são:



As reações de 4 a 7 mostram que, ao contrário da lixiviação com ácido sulfúrico todos os produtos das reações são solúveis em água, o que poderia ser uma vantagem para o processo de dissolução de fósforo.

Como resultado dos ensaios, obtiveram redução do fósforo entre 70% e 90%, usando uma solução que variou de 0,15M a 0,25M, relação sólido líquido 2,5:1 a 4:1 e tempo de lixiviação entre 40 e 150 minutos a temperatura ambiente.

IONKOV *et. al.* (2013) estudaram a remoção de fósforo de minérios de ferro oolítico.

Comparado com magnetita e hematita, a goethita têm uma participação bastante limitada como matéria prima na produção de aço. O seu uso é restrito devido, principalmente, à fragmentação observada durante o aquecimento e a capacidade de redução dos altos fornos. Devido ao esgotamento previsto para minérios de ferro de alto teor disponível, espera-se um crescimento constante da goethita na composição dos minérios a serem processados.

O *Lester Plan B 2.0* (BROWN - 2006) prevê a exaustão das jazidas de minério de ferro, com um crescimento do consumo mundial de 2% ao ano, nos próximos 64 anos. Em paralelo com esta tendência, a utilização de minérios com altos teores de fósforo irá crescer e, conseqüentemente, tecnologias eficazes para desfosforação devem ser desenvolvidas.

Muitas vezes os minerais de ferro encontrados em minérios limoníticos (oolíticos) possuem alumínio silicatos disseminados na matriz ou, ainda pior, o fósforo encontra-se como grupos

fosfatados incorporados na estrutura da goethita, que torna difícil o beneficiamento desses minérios por via física.

A amostra usada nos ensaios de IONKOV *et. al.* (2013) foi um concentrado gravi-magnético de minério de ferro oolítico do Cazaquistão. O concentrado tinha a seguinte composição: Fe (48,76%), P (0,71%), SiO<sub>2</sub> (12,41%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,93%). Como lixiviante foi usado ácido sulfúrico e os aditivos na etapa de calcinação foram: NaOH e Ca(OH)<sub>2</sub>.

Para a etapa de calcinação, a quantidade de aditivos usados foi de 5% em massa (base seca), a 900°C por 1 hora.

As reações que ocorrem nesta etapa de calcinação estão descritas abaixo:



Em seguida a massa calcinada é lixiviada em uma solução sulfúrica de 3% a 5%, em volume, na temperatura ambiente.

XIA *et.al.* (2011) estudaram o comportamento de apatita em lixiviação ácida usando ácido clorídrico. A influência de vários parâmetros na Desfosforação do minério foi investigada: tempo de reação, concentração do ácido, tamanho de partícula, temperatura, relação sólido/líquido, agitação.

Os autores usaram minério da região de *Wushan, Chongqing*, China. A composição do minério foi: Fe (45,11%), P (1,16%), Ca (4,8%), Si (8,2%), Mg (1,52%). Inicialmente o minério é beneficiado para frações granulométricas de 0,061mm a 0,175mm.

Após variações de vários parâmetros durante os ensaios, os autores concluíram que:

- O teor de fósforo em minério de ferro, de alto de fósforo, foi reduzido de forma eficaz por este método de lixiviação clorídrica;
- A hidroxiapatita foi convertida em fosfato solúvel durante o processo de lixiviação com HCl.

Os parâmetros experimentais ótimos foram:

- Tempo de reação 30-45 minutos;
- Tamanho de partícula menor que 0,147mm;
- Concentração do ácido clorídrico a 2,5mol/L;
- Temperatura de reação de 25°C;
- Razão líquido/sólido 5:1;
- Agitação forçada de 5,02 a 12,76 s<sup>-1</sup>.

A remoção de fósforo ficou maior do que 98% e o minério dentro da especificação para produção de aço.

### **3.7.2. Biolixiviação**

Biohidrometalurgia é uma opção para a remoção de fosfato de minérios de ferro, pois há muitos microrganismos, especialmente em ambientes com limitação de nutrientes, que são capazes de extrair o fósforo contido em minerais (BANFIELD *et.al.* - 1999; NAUTIYAL - 1999).

Alguns estudos têm sido publicados sobre a remoção de fosfato a partir de minérios de ferro usando microrganismos produtores de ácido, incluindo fungos filamentosos (PARKS *et.al.* - 1990; BUIS - 1995) e bactérias oxidantes de ferro (HE e WEI - 2000).

DELVASTO *et.al.* (2009) investigaram o processo de biolixiviação para remoção de fósforo usando a bactéria *Burkholderia caribensis* (FeGL03), isolada a partir de um minério de ferro de alto fósforo brasileiro. A capacidade mobilizadora de fosfato do organismo foi testada em culturas em frasco agitado contendo minério de ferro, moído e esterilizado, num meio de

cultura líquida contendo glucose (1g/l) como fonte de carbono e nenhuma fonte de fósforo, exceto o próprio minério. A remoção do fosfato a partir do minério foi determinada medindo o fosfato residual contido no minério após o tratamento bacteriano. Entre 5% e 20% do fósforo original contido no minério foi extraído em 21 dias de tratamento.

### **3.7.3. Processos Físicos**

#### **3.7.3.1. Aglomeração Seletiva**

O processo de remoção de fósforo de minério de ferro ligado ao conceito de aglomeração seletiva está bem fundamentado no trabalho de SIRIANNI *et. al.* (1969).

SPARKS e SIRIANNI (1974) aplicaram a técnica para remover fósforo de minério de ferro de *Snake River*, norte do Canadá.

O depósito de minério de ferro da região *Snake River* tem recursos bastante grandes, porém com qualidade química insatisfatória para aplicação industrial deste minério. Teor do fósforo está na ordem de 0,34%, inaceitável para produção de aço. O teor de ferro está entre 44% a 53%, tornando muito atraente a exploração considerando este item. O corpo mineral consiste principalmente de hematita microcristalina e quartzo calcedônico, em várias proporções de agregação. Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ ), apatita  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl,F,OH})$ , goetita ( $\text{FeOOH}$ ) e quartzo em cristais muito finos são os constituintes menores que são localmente abundantes. Há os elementos traços, como wavellita, barita, muscovita, siderita, clorita e apatita criptocristalina.

A separação gravítica por jigagem produziu um concentrado aceitável quanto ao enriquecimento de ferro, porém o fósforo ficou além do teor aceitável para comercialização (menor que 0,07%, naquela época). Lixiviação ácida, usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aplicada, diretamente no jig, não obteve bom resultado devido à precipitação de compostos de enxofre.

A dependência do pH na coleta por ácidos graxos já havia sido estudado pelos autores em trabalho anterior (SIRIANNI, *et. al.* - 1968).

Os resultados mostravam a possibilidade do uso de aglomeração seletiva para separação do minério de ferro e apatita. Os ensaios foram aplicados sobre um concentrado obtido por jigagem. A amostra foi moída para granulometria menor que 400 mesh, para garantir liberação da apatita. Foi usado ácido oleico como coletor e o pH controlado com NaOH ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para aglomeração foi usado petróleo cru ou refinado. Cloreto de cálcio anidro foi usado como fonte de íon de cálcio para ativação e silicato de sódio como depressor dos óxidos de ferro. O processo de aglomeração foi executado em um moinho de bolas, onde foram adicionados os condicionadores, coletor e o aglomerante. A diluição da polpa permitiu a formação de aglomerados dos minerais portadores de fósforo em grandes grumos.

A polpa (5 a 10% de sólidos) é colocada em um misturador com um óleo leve, como a querosene e depois separado por sedimentação diferencial.

Após todas estas etapas de beneficiamento e tratamento, o minério inicial que entrou com 54,6% de ferro, 0,39% de fósforo, resultou em um concentrado com 65,9% de ferro, fósforo menor que 0,02% e 5,3% de sílica.

A Figura 8 resume as operações para este processo de remoção de fósforo:

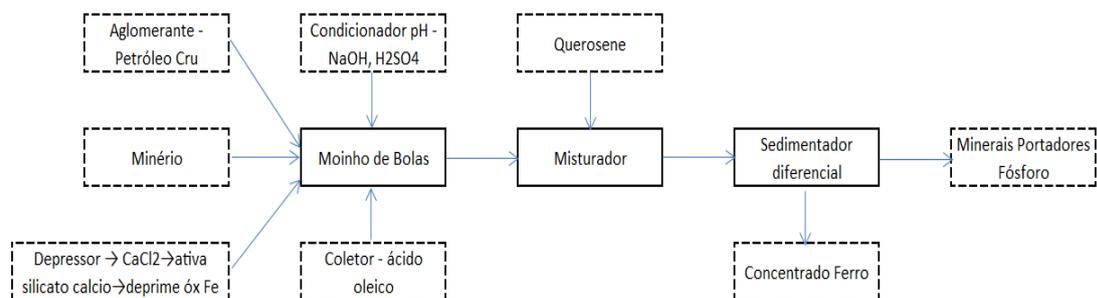


Figura 8: Fluxograma para Aglomeração Seletiva

### 3.7.3.2. Flotação

Há muitas citações na literatura sobre redução de fósforo em minério de ferro, quando o principal mineral portador do elemento é apatita, por meio de flotação aniônica usando ácido

graxo como coletor e silicato de sódio como depressor dos óxidos de ferro (RANJBAR - 2002; SIIRAK e HANCOCK - 1990).

NUNES *et.al.* (2012) realizaram pesquisa sobre flotabilidade do mineral portador de fósforo wavellita e avaliaram a redução do teor de fósforo de um minério de ferro brasileiro com teor de 0,82%. Para os ensaios preliminares com wavellita, foi usado micro flotação e coletores aniônico, catiônico e anfótero variando em um intervalo de pH alcalino. Silicato de sódio foi usado como depressor e a presença deste composto não alterou significativamente a flotabilidade da wavellita.

O melhor resultado de flotabilidade foi obtido com dodecil-amina, cerca de 100% no pH 8. Um concentrado contendo 0,201% de fósforo, recuperação mássica de 62,31% foi obtido numa dosagem de 150 g/t de Flotigam EDA (coletor de amina). Em experimentos de bancada com Flotigam 2835 2L como coletor obteve-se um concentrado de 0,312% de fósforo com uma recuperação mássica de 90,24%. Este coletor mostrou ser mais seletivo para fosfato e alumínio silicatos do que qualquer amina.

#### **3.7.4. Processo Térmico**

FELD *et.al.* (1966) patentearam uma rota que consiste na mistura de cloretos de metais alcalinos (sódio, lítio, cálcio, magnésio, estrôncio e bário) com cloretos de amônio, manganês, zircônio e cobre numa proporção com o minério de 10% em peso. A mistura do minério e aditivos é calcinada a temperatura de 900°C, por 120 minutos. A mistura é resfriada e lixiviada, na temperatura ambiente, por 30 minutos com ácido clorídrico, sulfúrico ou nítrico para dissolução do composto de fósforo formada no forno.

A extração de fósforo ficou acima de 80%, atingindo valores finais de 0,018% para um valor de alimentação de 0,421%.

MATINDE e HINO (2011) investigaram o comportamento do fósforo em processo de redução carbotérmica a baixa temperatura de minério de ferro com alto teor deste elemento. Desenvolveram um tratamento de baixo custo para remoção de fósforo.

A remoção de fósforo de minério de ferro foi avaliada usando redução carbotérmica, moagem e peneiramento. As amostras iniciais e previamente reduzidas foram moídas em um graal de ágata e peneiradas em 25, 45 e 75mm. Estes tamanhos foram selecionados para avaliar o efeito da separação de tela fina, média e grossa sobre o comportamento da desfosforação.

Os autores concluíram que a rota de remoção de fósforo por beneficiamento e peneiramento do minério inicial resultou em baixa recuperação de ferro. O fósforo foi vaporizado como intermediários gasosos instáveis PO e PO<sub>2</sub> no processo de redução do minério de ferro de alto teor de fósforo. No entanto, esta vaporização de fósforo, não foi suficiente para que se obtivesse eficiente nível de desfosforação. A maior parte dos compostos de fósforo não foi reduzida e permaneceu no estado sólido como óxido na ganga.

LI *et.al.* (2013) aplicaram redução com adição de sais de sódio, em um minério composto por hematita oolítica e separação como ferro fósforo e posterior separação magnética.

Os grãos de hematita no minério são finamente disseminados e, geralmente, associados com gangas, como: chamosita, collofanita, quartzo e outros argilominerais. Assim, é difícil a obtenção de um concentrado com alto teor de ferro e baixo teor de fósforo utilizando métodos de separações físicas, devido às características complexas de minério.

A amostra de minério foi coletada da província de *Hunan*, China. A composição química foi: Fe (48,96%), SiO<sub>2</sub> (15,69%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,56%) e P (1,61%).

Este minério foi beneficiado (65% menor que 0,074mm) misturado com aditivos: sulfato de sódio e bórax, formando *pellets* verde de 12mm a 16mm. Em seguida secado a 10°C por 4 horas. O carvão usado na redução foi um redutor externo à partícula e com granulometria de 1 a 5mm. Foram executados ensaios com aditivos e sem aditivos.

Os ensaios de redução se processaram em um forno vertical com diâmetro interno de 70mm e aquecido por resistências elétricas. Após esta etapa de redução, a pelota cozida é moída e passa por um separador magnético, separando as fases magnéticas, onde se encontra o concentrado de ferro.

Para tratamento a 1050°C por 12 minutos sem adição de aditivos, após separação magnética foram encontrados os seguintes valores para análise química: Fe (85,1%), P (0,97%). Com adição de 7,5% de sulfato de sódio e 1,5% de bórax, o concentrado magnético apresentou a seguinte composição: Fe (92,7%) e P (0,09%), nas mesmas condições do ensaio sem aditivos.

YONGLI *et.al.* (2012) investigaram a remoção de fósforo de hematita oolítica da província de *Hubei*, China. As características do minério desta região são: Fe total (30% a 40%), P (0,4% a 1,1%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,5% a 9,0%). A hematita é finamente disseminada e incorporada na matriz de ferro juntamente com quartzo, clorita, fluoapatita e outros materiais de ganga.

Embora este minério seja um potencial recurso para produção de produtos de aço, é quase que impossível obter concentrados com altos teores de ferro usando métodos tradicionais de concentração. Outro grande problema pelos processos de concentração tradicionais é a não liberação do fósforo.

A amostra do minério escolhida para o ensaio foi típica da hematita oolítica de alto fósforo: Fe (45,58%), P (0,80%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6,99%) e SiO<sub>2</sub> (22,32%). Este minério apresenta uma característica ácida porque a relação entre (CaO+MgO) e (SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é menor que 0,5.

Os minerais de ganga são: clorita oolítica e quartzo. Hematita, em conjunto com a clorita e fluoapatita, formam conchas concêntricas de oólitos que são incorporados dentro da ganga. O principal portador de fósforo é a fluoapatita. O carvão da província de *Sichuan* tem a composição: cinzas (47,12%), voláteis (6,97%) e carbono fixo (45,91%). Como agente desfosforizante, sais de cálcio e sódio na proporção na mistura de 23% (20% de sais de cálcio e 3% de sais de sódio).

Nestes ensaios o carvão foi usado como um redutor interno. A pelota reduzida é moída a úmido e passada num separador magnético.

Os autores concluíram que quando um minério de hematita oolítica de alto fósforo é tratado para redução direta, seguida de moagem úmida e separação magnética, a quantidade de carvão utilizada foi um dos fatores muito importantes que afeta o concentrado. O aumento da quantidade de carvão interno faz com que o teor de ferro diminua, mas aumentam a recuperação de ferro e fósforo. O carvão para redução interna (misturado previamente ao

minério) pode ser apenas parcialmente substituído pelo carvão de redução externa. Deve-se procurar uma relação ótima entre o carvão de redução interna e externa de tal maneira a se ter o máximo de recuperação de ferro e o mínimo de fósforo incorporado ao concentrado.

XU *et.al.* (2012) investigaram a remoção de fósforo de um minério hematítico oolítico de alto teor deste elemento aplicando uma calcinação redutora com agente desfosforizante ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). A massa calcinada foi submetida a duas etapas de moagem e separação magnética. O teor de fósforo caiu de 0,82% para 0,06% e o ferro de 43,65% para 90,23% com 87% de recuperação.

As análises de raios-X, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura mostraram que 20% da apatita reagiu com  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e carbono gerando fósforo elementar que é remoído na forma de gás. Cerca de 80% do fósforo incorpora-se a escória e é separada na moagem e separação magnética. O pequeno residual que permanece no concentrado permanece como apatita.

ZHU *et.al.* (2013) desenvolveram pesquisa para tecnologia de redução direta por adição de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e separação magnética, para tratar minério de ferro de alto teor de fósforo de *Western Austrália*. O minério de ferro e o produto reduzido foram investigados por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

Verificaram que existe fósforo dentro da limonita sob a forma de solução sólida, que não pode ser removido através de métodos tradicionais. Durante a calcinação redutora,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  reage com minerais de ganga ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), formando alumínio silicato contendo fósforo e modificando a estrutura do minério, promovendo a separação do ferro e fósforo durante a separação magnética. O  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  produz grãos de ferro maiores, aumentando o teor e recuperação de ferro. A composição do concentrado de ferro obtido foi: 94,12 % de Fe e 0,07% de P com recuperação de ferro de 96,83 % e a taxa de desfosforação de 74,08%.

Nesta linha de pesquisa LI *et.al.* (2011) executaram ensaios de laboratório para extrair o ferro do minério hematítico oolítico por redução seguida de separação magnética. Foi usado um carvão com carbono fixo de 66,54% como redutor. O ferro foi extraído com sucesso a partir do minério de ferro oolítico, que por outra maneira seria quase que impossível sua separação, devido à natureza de grãos extremamente finos e estrutura mosaica. Os resultados com

recuperação de ferro de 90,78% e um teor de ferro do concentrado de 92,53% foram obtidos por um processo de concentração. A temperatura otimizada da redução foi de 1200°C e o tempo de exposição foi de 60 minutos. O minério usado nos ensaios foi da localidade de *Xuanhua*, Província de *Hebei*, China. A amostra inicial continha 47,66% de ferro e 0,24% de fósforo. Não foi fornecido o teor final de fósforo.

A Figura 9 mostra um fluxograma por sinterização redutora para concentração e remoção de fósforo:

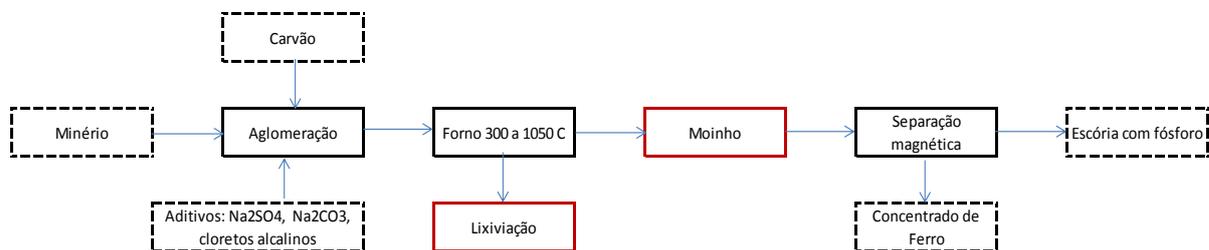


Figura 9: Processo Térmico: sinterização redutora para remoção de fósforo

### 3.7.5. Processos Mistos

FISHER-WHITE *et.al.* (2012) trataram minério da região de *Pilbara*, *Western Australia*, em duas etapas: acondicionamento térmico e lixiviação alcalina usando soda cáustica. Goethitas nos minérios de *Pilbara* foram formadas por alteração supergênica metassomática de grãos finos de sílex e de outros minerais de ganga no minério de ferro, inicialmente precipitando como ferridrita, produto inicial da rápida hidrólise de Fe(III), com desidratação e recristalização posterior para formar goethita.

O processamento térmico para romper a estrutura da goethita tem demonstrado ser eficaz em liberar o fósforo associado com este mineral e tornando disponível para ser extraído por uma solução lixiviante. Os pesquisadores executaram o tratamento térmico no intervalo de 300-350°C com 10% de NaOH e posterior lixiviação em água, conseguindo reduzir o fósforo de 0,15% para 0,075%.

O mesmo efeito foi conseguido aquecendo o minério na mesma temperatura e lixiviando em uma solução de hidróxido de sódio de 1 a 5M, próxima a ebulição, por três horas.

CHENG *et.al.* (1999) aplicaram lixiviação ácida para minério de *Pilbara, Western Australia*. A análise química indicou 0,126% de fósforo no minério e 62,1% de ferro. Foram testadas três amostras: *lump*, finos 1 (100% menor que 1,5 mm) e finos 2 (100% menor que 0,15 mm). O ácido aplicado à lixiviação foi o ácido sulfúrico. O minério foi sujeito a um tratamento térmico na temperatura de 1250°C e em seguida lixiviado em uma solução de 0,1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A extração de fósforo foi de 67,2%, 59,0% e 68,7%, respectivamente, ou seja, caíram de um teor de 0,13% para 0,044%, 0,055% e 0,042%. A lixiviação se deu a 60°C durante 5 horas.

Os autores creditam a boa extração devido à desidratação da goethita, no tratamento térmico, e liberação do fósforo para permitir contato com o ácido.

YI *et.al.* (2008) aplicaram flotação reversa para um minério oolítico da região de *Hubei, China*, previamente submetido a uma calcinação redutora e conseguiram obter um concentrado com 60,14% de Fe e 0,22% de P. Concluíram que o resultado é mais efetivo do que aplicar flotação reversa diretamente no minério.

O fluxograma da Figura 10 mostra processo misto para remoção de fósforo:

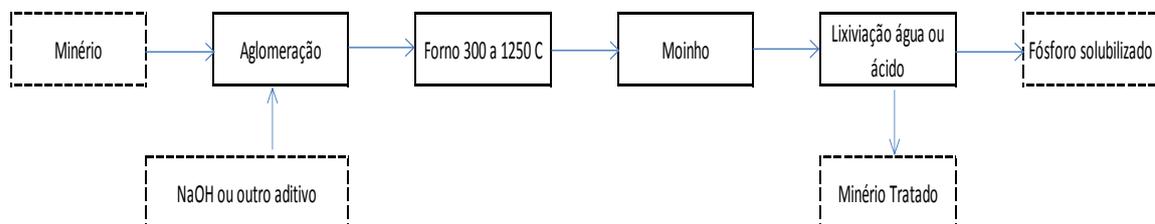


Figura 10: Processo Misto para Remoção de Fósforo

## 4. CONCLUSÃO

O fósforo pode ser removido do minério de ferro por rotas de tratamento muito distintas. A gênese da reserva, mineralogia, custo e sustentabilidade definem a tecnologia a ser aplicada.

É importante estimular estudos fundamentais acerca da mineralogia do fósforo nos minérios de ferro, uma vez que os minérios mais complexos exigem maior conhecimento sobre a distribuição deste elemento na matriz do ferro, o que garante rota mais eficaz para sua mobilização.

O desenvolvimento de tecnologias para remoção de fósforo por processos físicos ou biológicos são os mais passíveis de atingirem viabilidade econômica, e garantem sustentabilidade para as operações de tratamento do minério de ferro. Exigem quantidade mínima de reagentes, baixo requerimento de energia, simplicidade de instalações, disponibilidade de equipamentos comerciais, não necessita de mão de obra especializada e não polui o meio ambiente de maneira significativa.

Os estudos chineses mostram que para os minérios com fósforo disseminado na matriz de ferro e com baixa liberação, os processos térmicos ou mistos são as soluções técnicas mais próximas da realidade. Devido ao seu custo operacional mais alto, será necessário repensar os processos de sinterização e pelotização, de tal maneira que etapas destas operações tornem-se também etapas de remoção de fósforo.

A quantidade de publicações chinesas mostra a liderança deste país na busca pelo desenvolvimento de rotas adequadas para remoção de fósforo, em função da complexidade dos seus minérios e a necessidade de controle de preço do metal no mercado internacional e garantir seu ritmo de crescimento.

Com o processo de exaustão das reservas conhecidas de hematitas no Quadrilátero Ferrífero haverá escassez de granulado em futuro não muito distante. Portanto, existe a expectativa de que os minérios lavrados terão teores mais elevados de fósforo. Esta expectativa não se reflete em publicações de autores nacionais, traduzindo, portanto, em um risco para a atividade.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, H.G.V., PEREIRA, C.A. **Redimensionamento de Unidades de Tratamento de Minérios**. Ouro Preto. 2010. 40p. Tese (Especialista em Beneficiamento Mineral). UFOP, Ouro Preto, 2010.

BANFIELD, J., BARKER, W., WELCH, S., TAUNTON, A.,. Biological impact on mineral dissolution: application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere. **Proc. Natl. Acad. Sci, USA**, v.96, pp.3404–3411, 1999.

BDMG – BANCO DE DESENVOLVIMENTO DE MINAS GERAIS S.A. Minas Gerais do Século XXI. Consolidando posições na mineração / Banco do Desenvolvimento de Minas Gerais. **Ed. Rona**. Belo Horizonte, v.5, 159p., 2002.

BEKKER A., SLACK J.F., PLANAVSKY N., KRAPEZ, B., HOFMANN A., KONHAUSER, K.O., ROUXEL, O.J. Iron Formation: the sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biosphere processes. **Economic Geology**, v.105, pp.467-508, 2010.

BROWN, L. Plan B 2.0. W. **Earth Publishing Institute, W. Norton & Co**. New York, p.109, 2006.

BUIS, P. Bioremediation techniques for the removal of phosphorus from iron ore. PhD. Dissertation. Mining engineering. **Michigan Technological University**, USA, 129p, 1995.

CHAI, F., YANG, F., LIU, F., SANTOSH, M., GENG, X., LI, Q., LIU, G. The Abagong apatite-rich magnetite deposit in the Chinese Altay Orogenic Belt: A Kiruna-type iron deposit. **Ore Geology Reviews**, v.57, pp.482–497, 2014.

CHEMALE JUNIOR, F., TAKEHARA, L. **Minério de Ferro – Geologia e Geometalurgia**. São Paulo. Ed. Blucher, ABM. 2013. 202p.

CHENG, C.Y., MISRA, V.N., CLOUGH J., MUN, R. Dephosphorisation Of Western Australian Iron Ore By Hydrometallurgical Process. **Minerals Engineering**, v.12, n.9, p.083-1092, 1999.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 6ª ed. São Paulo. Ed. São Paulo. 1990. 576p.

COELHO, L.H. A Origem do fósforo e sua Localização Espacial nos Minérios de Ferro Enriquecidos Supergenicamente. II Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro. Ouro Preto. **Anais...** 1999. p.44-52.

COUTO, M.L.F, COSTA, G.M. Caracterização de Alumínio e fósforo em minério de ferro. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 121p, 2009.

COUTINHO, J. M. V; BARBOUR, A. P. Fosfatos Secundários no Minério de Ferro da Mina de Cauê, Itabira, e Casa de Pedra, Congonhas do Campo, MG. In: XXIII Congresso da Sociedade Brasileira de Geologia, Salvador. **Anais...** 1969. p.187-189

CRUZ, E.B.; NETO, J.B.F.; YAMADA, M.; MONTEIRO, S.; SOUZA, J.O. Desfosforação de Ferro Manganês. 26º Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação dos aços. São Paulo. 1994. p. 513-529

CURI, A. **Estudos para Remoção de Fósforo em Minério de Ferro**. Belo Horizonte,1991. Tese (Mestrado em Tecnologia Mineral). UFMG, Belo Horizonte, 1991.

DARDENNE, M.A., SCHOBENHAUS, C. **Metalogênese do Brasil.**, Brasília. CPRM, Editora UnB. 2001. 392 p.

DELVASTO, P., BALLESTER A., MUÑOZ, J.A., GONZÁLEZ, F., BLÁZQUEZ, M.L., IGUAL, J.M., VALVERDE, A., GARCÍA-BALBOA, C. Mobilization of phosphorus from iron ore by the bacterium *Burkholderia caribensis* FeGL03. **Minerals Engineering**, V.22, p.1–9, 2009.

DUCHESNE, J.C. Fe–Ti deposits in Rogaland anorthosites (South Norway): geochemical characteristics and problems of interpretation. **Miner. Deposita**, v.34, p.182–198, 1999.

EINAUDI, M. T., BURT, D.M. Introduction - terminology, classification, and composition of skarn deposits. **Economic Geology**, v.77, p.745-754, 1982.

FELD, I.L., FRANKLIN, T.W., LAMPKIN, W.M., **Process for removing phosphorus from iron ores**, United States Patent, 1966, No 3,402,041.

FISHER-WHITE, M. J., LOVEL, R. R., SPARROW, G. J. Phosphorus Removal from Goethitic Iron Ore with a Low Temperature Heat Treatment and a Caustic Leach. **ISIJ International**, v.52, n.5, p.797–803, 2012.

FONSECA, D. C., SOUZA, C. C., ARAUJO, A. C. Sutulov Memorial Volume, Vol. III Chemical Metallurgy, IV Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology. 1994. Concepción, Chile. **Anais...** I. Wilkomirsky, M. Sánchez and C. Hecker, Universidad de Concepción, Concepción, Chile. 1994. v.83.

FORSSBERG, R., ADOLFSSON, G., Dephosphorisation of high-phosphorus iron ores by means of acid leaching, **Erzmetal**, v.34, p.316-322, 1981.

HE, L.J., WEI, D.Z. Research on biodephosphorization of Meishan highphosphorus iron ore, China, **Min Metall**, v.9, p.31–35, 2000.

HARLOV, D.E, ANDERSSON, U.B., FÖRSTER, H.J., NYSTRÖM, J.O., DULSKI, P. BROMAN, C. Apatite – Monazite relations in the Kiirunavaara magnetite – apatite ore, northern Sweden. **Chemical Geology**, v.191, p.47-72. 2002

HEIN, j. R., YEH, H., GUNN, S. H., GIBBS, A. E., WANG, C. Composition and origin of hydrothermal ironstones from central Pacific seamount. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.58, p.179-189, 1994.

HENNIES, W.T. Minério de ferro oolítico no Brasil. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 23. 1969. **Anais...** SBG, Congresso Brasileiro de Geologia. 1969. p.177-182.

IBRAM – INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira**. 7<sup>a</sup> ed. Brasília. 2013. n.60. Ano VIII.

IONKOV K., GAYDARDZHIEV, S., ARAUJO, A. C., BASTIN, D., LACOSTE, M. Amenability for processing of oolitic iron ore concentrate for phosphorus removal. **Minerals Engineering**, v.46–47, p.119-127, 2013.

JESUS, C.A.G.- DNPM/MG,  
[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo→898](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo→898)  
5. Acesso: 13/02/2014-10:07 h. **Sumário Mineral**, 2013.

JIN, Y., JIANG, T., YANG, Y., LI, Q., LI, G., GUO, Y. Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching. **J. Cent. South Univ. Technol**, v.06, p.0673–05, 2006.

KANUNGO, S.B., SANT B.R. Dephosphorization Of Phosphorus-Rich Manganese Ores. **International Journal of Mineral Processing**, v.8, pp.359-375, 1981.

KOKAL, H.R. The origin of phosphorus in iron making raw materials and methods of removal. AIME Proceeding. Duluth – Minnesota. 51st Annual Mining symposium. 1990. v.17-18. p.225-258.

KOKAL, R., SINGH, M.T., NAYGYONOV, V.A. Removal of phosphorus from the Lisakogsky Iron Ore by roast-leach process. In Young C.A. *et al*: Hydrometurgy, Proceedings of fifth international symposium, 2003.

LI, G., XIE, C., ZHANG, Y., LI, Q., JIANG, T. Influence of additives on dephosphorization of oolitic hematite by direct reduction process. Seattle, WA, United States. TMS 2010 - 139<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition, Minerals, Metals and Materials Society. 2010. p. 505–513.

LI, G., ZHANG, S., RAO, M., ZHANG, Y., JIANG, T. Effects of sodium salts on reduction roasting and Fe–P separation of high-phosphorus oolitic hematite ore. **International Journal of Mineral Processing**, v.124, p.26–34, 2013.

LI, K., NI, W., ZHU, M., ZHENG, M., LI, Y. Iron Extraction From Oolitic Iron Ore by a Deep Reduction Process. **Journal Of Iron And Steel Research, International**, v.18(8), p.09-13, 2011.

LINDEMAYER, Z.G., LAUX, J.H., TEIX, J.B. Considerações Sobre A Origem Das Formações Ferríferas Da Formação Carajás, Serra Dos Carajás. **Revista Brasileira de Geociências**. São Paulo. v.31(1), p.21-28, 2001.

MATINDE, E., HINO, M. Dephosphorization Treatment of High Phosphorus Iron Ore by Pre-reduction, Mechanical Crushing and Screening Methods. **ISIJ International**, v. 51, n.2, p.220–227, 2011.

MATSUO, S., IKEDA, R., INAGA, S., **Method of dephosphorising ore**, Japanese Patent 57-67136, 1980.

MEINERT, L. D. (1992). Skarns and skarn deposits. **Geoscience Canada**, v.10 (4), p.145-162.

MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Informe Técnico**. Brasília. 2013.

Disponível em:

[http://www.mme.gov.br/system/modules/br.com.mme/elements/impressao/impressao.jsp?urlPdf=%7Csgm%7Cnoticias%7Clista\\_destaque%7Cdestaque\\_0128!html](http://www.mme.gov.br/system/modules/br.com.mme/elements/impressao/impressao.jsp?urlPdf=%7Csgm%7Cnoticias%7Clista_destaque%7Cdestaque_0128!html). Acesso em:

10.02.2014.

MOKHTARI, M. A. A., ZADEH, G. H., EMAMI, M. H. Genesis of Iron-Apatite Ores in Posht-e-Badam Block (Central Iran) Using REE Geochemistry. **Journal of Earth System Science**, v.122, n.3, p.795-807, 2013.

NAUTIYAL, C. An efficient microbiological growth medium for screening phosphate solubilizing microorganisms. **FEMS Microbiol. Lett**, v.170, p.265–270, 1999.

NUNES, A. P. L. **Estudos eletrocinéticos e de flotabilidade de wavellita, turquesa, senegalita e apatita**. Belo Horizonte, 2012. 121p. Tese (Doutorado). Engenharia Metalúrgica e de Minas - UFMG, 2012.

NUNES, A. P. L., VALADÃO, G. E. S., Pinto, C.L.L., Viana, P.R.M. Floatability studies of wavellite and preliminary results on phosphorus removal from a Brazilian iron ore by froth flotation. **Minerals Engineering**, v.39, p.206–212, 2012.

OBIORAH, S.M.O., MENKITI, M.C., NNUKA, E.E. Beneficiation Processing of Agbaja Iron Ore By Chemical Leaching Technique. **New York Science Journal**, v.4(5), 2011.

OCEANICA – Engenharia Naval e Oceânica – UFRJ. Disponível em: [http://www.oceanica.ufrj.br/deno/prod\\_academic/relatorios/2013/RafelF+RodrigA/relat1/relatoriofischeraltomarecorr3.htm](http://www.oceanica.ufrj.br/deno/prod_academic/relatorios/2013/RafelF+RodrigA/relat1/relatoriofischeraltomarecorr3.htm). 2013. Acesso em: 06.05.2014, 09:12h.

PARAK, T. Phosphorus in different types of ore, sulfides in the iron deposits, and the type and origin of ores at Kiruna. **Economic Geology**, v.80, n.3, p.646-665, 1985.

PARKS, E., OLSON, G., BRINCKMAN, F., BALDI, F. Characterization by high performance liquid chromatography (HPLC) of the solubilization of phosphorus in iron ore by a fungus. **J. Ind. Microbiol**, v.5, p.183–190, 1990.

PEIXOTO, G. B., International Patent Application, WO 93/10271, 1993.

PEREIRA, S.A.C. **O Mercado de Minério de Ferro**. Belo Horizonte, 2012. 47p. Tese (Especialista em Recursos Minerais). Engenharia de Minas – Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

PILÓ L. B.; AULER A. S. Cavidades em minério de ferro e canga de Capão Xavier, Quadrilátero Ferrífero, MG. **O Carste**, v.17, n.3, p.92-105, 2005.

RAMANAIDOU, E.R., WELLS, M.A. Sedimentary Hosted Iron Ores CSIRO Earth Science and Resource Engineering, WA, Australia, **Elsevier Ltd**, 2014

RANJBAR, M. Dephosphorization of Iranian iron oxide fines by flotation. **Erzmetall**, v.55, p.612–620, 2002.

ROBB, L.J. **Introduction to ore-forming processes**. New York. Blackwell Publ. Co. 377p. 2005.

ROMEIRO, S.B.B. **Química Na Siderurgia**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1997. 39p.

ROSIÈRE, C.A, CHEMALE, F.. Brazilian iron formations and their geological setting. **Revista Brasileira de Geociências**, 30. 2000. p.274-278.

SACRAMENTO, H.G., FERREIRA, J.R., DIAS, K.B. **Caracterização Tecnológica De Minério De Ferro**. UFMG. 2010. 43p.

SIRIANNI, A.F., CAPES, C.E., PUDDINGTON, I.E. Separation studies of iron ore bodies containing apatite by spherical agglomeration methods. **Can. Min. Metal. Bull**, v.731, 1968.

SIRIANNI, A.F., CAPES, C.E., PUDDINGTON, I.E. Recent experience with the spherical agglomeration process. **Can. J. Chem. Eng.**, v.47, p.166, 1969.

SIIRAK, J., HANCOCK, B.A. Progress in developing a flotation phosphorous reduction process at the tilden iron ore mine. In: Proceedings of 63rd Annual Meeting of the Minnesota Section and 51st Annual Mining Symposium, AIME, Duluth, Minnesota, pp.309–320, 1990.

SIMMONS, G. C. Canga Caves in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. **O Carste**, v.17, n.3, p.74-77, 2005.

SOUZA, A. E. Balanço Mineral Brasileiro. **DNPM**, Brasília, p.1-31, 2001.

SPARKS, B.D., SIRIANNI, A.F. Beneficiation Of A Phosphoriferous Iron Ore By Agglomeration Methods. **International Journal of Mineral Processing**, v.1, p.231-241, 1974.

STANTON, R.L. **Ore Petrology**. New York, Mc Graw-Hill. p.713. 1972.

Steel index

<https://www.thesteelindex.com/files/custom/Iron%20Ore/TSI%20Iron%20Ore%20Reference%20Prices%20-%206%20Jul%2012.pdf>. Acesso 20/02/2014 16:00

USGS - **Mineral Commodity Summaries** – 2013. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2013/mcs2013.pdf>. Acesso em: 13/02/2013. 10:18 h.

WEISSBERGER, S., ZIMMELS, Y., LIN, I. Mechanism of growth of metallic phase in direct reduction of iron bearing oolites. **Metall. Mater. Trans. B**, v.17, p.433–442, 1986.

XIA, W., REN Z., GAO Y. Removal of Phosphorus From High Phosphorus Iron Ores by Selective HCl Leaching Method. **Journal Of Iron And Steel Research**, International, v.18(5) p.01-04, 19, 2011.

XU, C., SUN, T., KOU, J., LI, Y., MO, X., TANG, L. Mechanism of phosphorus removal in beneficiation of high phosphorous oolitic hematite by direct reduction roasting with dephosphorization agent. China. **Trans. Nonferrous Met. Soc**, v.22, p.2806–2812, 2012.

YONGLI, L., TICHANG, S., ANHUA, Z., CHENGYAN, X. Effect of coal levels during direct reduction roasting of high phosphorus oolitic hematite ore in a tunnel kiln. **International Journal of Mining Science and Technology**, v.22, p.323–328, 2012.

YI, X., YANG, D., LI, Y. Research on dressing technology of iron increase phosphorous reduction of oolitic hematite ore in southern Hezhang [J]. **Metal Mine**, v.11, p.179–182, 2008.

YU, Y., QI, C. Magnetizing roasting mechanism and effective ore dressing process for oolitic hematite ore. J. Wuhan Univ. Technol., **Mater. Sci. Ed**, v.26, p.176–181, 2011.

ZHARIKOV, V.A. Skarns. **International Geology Review**. v.12, p.541-559, 619-647, 760-775, 1970

ZHANG, Y., MUHAMMED, N. The Removal of Phosphorus from Iron Ore by Leaching with Nitric Acid. **Hydrometallurgy**, v.21, p.255-275, 1989.

ZHANG, Z.C., MAO, J.W., SAUNDERS, A.D., AI, Y., LI, Y., ZHAO, L. Petrogenetic modeling of three mafic–ultramafic layered intrusions in the Emeishan large igneous province, SW China, based on isotopic and bulk chemical constraints. **Lithos**, v.113, p.369–3, 2009.

ZHU, D., CHUN, T., PAN, J., LU, L., HE, Z. Upgrading and dephosphorization of Western Australian iron ore using reduction roasting by adding sodium carbonate. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v.20, n.6, p.505, 2013.