



**Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP**  
**Escola de Minas**  
**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**  
**Campus Morro do Cruzeiro**  
**Ouro Preto – Minas Gerais – Brasil**



Túlio Simplício Ferreira

## **Comportamento dos minerais constituintes da ganga de um concentrado de vanádio durante a redução por hidrogênio**

Ouro Preto

2022

Túlio Simplício Ferreira

## **Comportamento dos minerais constituintes da ganga de um concentrado de vanádio durante a redução por hidrogênio**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Victor de Andrade Alvarenga Oliveira

Ouro Preto



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Túlio Simplício Ferreira**

Comportamento dos minerais constituintes da ganga de um concentrado de vanádio durante a redução por hidrogênio

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico

Aprovada em 24 de julho de 2022

### Membros da banca

[Doutor] - Vítor de Andrade Alvarenga Oliveira - Orientador(a) (Universidade Federal de Ouro Preto)

[Doutor] - Adilson do Lago Leite - (Universidade Federal de Ouro Preto)

[Doutora] - Isabel Cristina Braga Rodrigues - (Universidade Federal de São João Del-Rei)

Vítor de Andrade Alvarenga Oliveira, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 18/07/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Victor de Andrade Alvarenga Oliveira, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 18/07/2022, às 12:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0363855** e o código CRC **4A9E94DE**.

## RESUMO

Amostras de um minério de vanádio foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), e análise termogravimétrica (TGA). Sua composição mineral foi determinada principalmente através do método de Rietveld e os resultados mostraram que seus principais constituintes são magnetita (15,73 %) e maghemita (52,32 %). As imagens de MEV-EDS mostraram que o vanádio está espalhado pela estrutura cristalina de praticamente todos os minerais presentes na amostra.

Os experimentos de redução por hidrogênio foram realizados e três eventos térmicos são identificados na curva TG. O primeiro foi atribuído a duas reações químicas: (i) a redução do mineral ulvoespínélio em diferentes óxidos de vanádio, seguido pela redução dos produtos pela reação redox do hidrogênio, e (ii) a redução do mineral magnesioferrita pelo hidrogênio. Os outros dois eventos são atribuídos a desidroxilação de filossilicatos e a redução de maghemita, magnetita, além de óxidos de titânio e de vanádio.

Finalmente, o método isoconversional foi usado para determinar a energia de ativação aparente do processo. Os valores calculados usando o método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ficaram entre 44,28 kJ mol<sup>-1</sup> e 82,47 kJ mol<sup>-1</sup>, e os valores do método Ozawa-Flynn-Wall (OFW) atingiram valores entre 33,44 kJ mol<sup>-1</sup> e 65,54 kJ mol<sup>-1</sup>. Os valores de energia de ativação aparente sugerem que o processo de redução é controlado pela reação química, quando o método KAS foi usado. Já os valores obtidos pelo método OFW apontam que a redução é controlada pela reação química ou mista (processo de difusão e reação química são as etapas controladoras).

Palavras-chave: método isoconversional; minério de vanádio; redução por hidrogênio; cinética.

## ABSTRACT

A sample of vanadium concentrate was characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy coupled with dispersive energy spectrometry (SEM-EDS) and thermogravimetric analysis (TGA). The mineral composition was determined by the Rietveld method and the results showed that the major mineral constituents are magnetite and maghemite (68.5 %). SEM-EDS images show that vanadium is spread through the crystal structure of practically all the minerals present in the sample.

Hydrogen reduction experiments were carried out and three thermal events were identified in the TGA curve. The first was attributed to two chemical reactions: (i) the reduction of the products of thermal decomposition of the mineral ulvoespínélio by the different vanadium oxides and (ii) the reduction of the mineral magnesioferrite by hydrogen. The other two events were attributed to the dehydroxylation of the phyllosilicates (greenalite, cronstedtite and sudoite) and the reduction of maghemite, magnetite, titanium oxides and vanadium oxides.

Finally, the integral isoconversional method was used to determine the apparent activation energy for the process. The values calculated when using the Kissinger-Akahira-Sunose method (KAS) ranged between 44.28 kJ mol<sup>-1</sup> and 82.4 7kJ mol<sup>-1</sup> and when the Ozawa-Flynn-Wall method (OFW) was used, the values varied between 33.44 kJ mol<sup>-1</sup> and 65.54 kJ mol<sup>-1</sup>. The activation energy values suggest that reduction process is controlled by chemical reaction when the KAS method was used. For the OFW method the values calculated indicate that the reduction process is controlled by chemical reaction or mixed (diffusion process and chemical reaction are the controlling steps).

Keyword: Isoconversional method; vanadium ore; reduction by hydrogen; kinetics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. DRX e refinamento Rietveld para o minério de vanádio.....	16
Figura 2. Imagens de MEV-EDS do minério de vanádio.....	17
Figura 3. Imagens de MEV-EDS da amostra. (I) Ilmenita; (Cl) Clinopiroxênio e (M) Magnetita ou Maghemita.....	18
Figura 4. Redução por H <sub>2</sub> da amostra (H <sub>2</sub> = 100 mL min <sup>-1</sup> ; taxa de aquecimento = 10°C/min). (a) curva TGA e (b) curva DTG. ....	19
Figura 5. DRX e refinamento Rietveld para o minério de vanádio reduzido a 420 °C..	19
Figura 6. DRX e refinamento Rietveld para o minério de vanádio reduzido a 520 °C..	20
Figura 7. DRX e refinamento Rietveld para o minério de vanádio reduzido a 950 °C..	20
Figura 8. Diagrama de Ellingham para a reação de decomposição do ulvoespínélio. ....	23
Figura 9. Diagrama log(pH <sub>2</sub> O/pH <sub>2</sub> ) vs T para o sistema Fe-Ti-O-H. A linha pontilhada em vermelho representa as condições experimentais. ....	24
Figura 10. Diagrama log(pH <sub>2</sub> O/pH <sub>2</sub> ) vs T para o sistema Fe-O-H. A linha pontilhada em vermelho representa as condições experimentais. ....	26
Figura 11. Diagrama log(pH <sub>2</sub> O/pH <sub>2</sub> ) vs T para o sistema V-O-H. A linha pontilhada em vermelho representa as condições experimentais. ....	26
Figura 12. Imagens de MEV-EDS para a amostra reduzida a 950 °C (1 h – 1 L min <sup>-1</sup> – H <sub>2</sub> = 99.9990 %). ....	27
Figura 13. Curva TGA para a amostra em diferentes taxas de aquecimento. ....	28
Figura 14. Valores para os métodos: (A) Ozawa-Flynn-Wall e (B) Kissinger-Akahira-Sunose.....	29
Figura 15. Energia de ativação obtida pelos métodos OFW e KAS.....	31

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do minério concentrado de vanádio. ....	15
Tabela 2. Composição mineral do minério de vanádio. ....	16
Tabela 3. Composição mineral do minério de vanádio reduzido em diferentes temperaturas.....	21
Tabela 4. Resultados de energia de ativação aparente calculado pelos métodos OFW e KAS. ....	30

## SUMÁRIO

1	Introdução.....	8
2	Objetivos .....	10
2.1	Objetivo Geral .....	10
2.2	Objetivos Específicos .....	10
3	Introdução ao método isoconversional.....	11
4	Metodologia .....	13
4.1	Análise Termogravimétrica .....	13
4.2	Análises Químicas .....	13
4.3	Ensaio de Redução .....	13
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) .....	14
4.5	Difração de Raios X e Método de Rietveld.....	14
4.6	Cinética de Absorção (Método Isoconversional) .....	14
4.7	Dados Termodinâmicos.....	14
5	Resultados e discussão .....	15
5.1	Caracterização .....	15
5.2	Redução por Hidrogênio.....	18
5.3	Cinética Isoconversional.....	28
6	Conclusões .....	32
7	Referências .....	33



# 1 Introdução

O vanádio é um metal normalmente utilizado como metal de adição em ligas metálicas, para conferir à liga, quando adicionado em quantidades de 0,05 a 0,2 %, um aumento de temperabilidade e uma melhoria na resistência ao desgaste (Rorie et al., 2020). Essa melhora de propriedades se deve à capacidade do vanádio de promover a formação de grãos mais finos, ou seja, uma estrutura mais refinada (Gasik M., 2013). A utilização desse elemento para essa finalidade corresponde a cerca de 85 % da produção mundial de vanádio, além do setor siderúrgico ele possui grande importância para estabilizar o titânio e outras ligas especiais (Rorie et al., 2020).

Devido à sua elevada dureza e por proporcionar boas propriedades às ligas, o vanádio é muito utilizado na produção de máquinas e ferramentas que utilizam ligas de aço duro (Rorie et al., 2020).

O vanádio é comercializado, em sua grande maioria, como óxidos de vanádio, sendo que mais de 98 % dos óxidos se encontram na forma de  $V_2O_5$ , e ligas de ferro-vanádio, que apresentam concentrações de 40, 60 ou 80 % de vanádio (Moskalyk et al., 2003). As fontes primárias de vanádio, possuem uma mineralogia complexa, apresentando também quantidades significativas de outros elementos metálicos como Cr, Ti e Fe. Esses elementos “contaminantes” presentes nos constituintes minerais dessas fontes primárias, como o Cr e o Ti, são elementos de grande valor agregado que podem ser recuperados e posteriormente comercializados como subprodutos do processo (Wang et al., 2017).

Vale destacar que quando se apresentam em elevadas concentrações, com destaque para o cromo, esses elementos trazem desvantagens ambientais e financeiras ao processo de produção de vanádio, elevando o custo bem como as restrições para o descarte dos resíduos metalúrgicos. Logo, busca-se realizar a extração de vanádio e elementos metálicos de elevado valor por meio de um processo que melhore os custos de descarte e possibilite a recuperação dos metais constituintes da ganga.

Três principais fontes para a obtenção de vanádio metálico, podem ser destacadas. A primeira fonte, é a escória gerada no processo de redução do minério de vanádio. Isso ocorre devido à grande afinidade do vanádio pelo oxigênio, tendendo assim a formar óxidos durante a produção do aço (Rorie et al., 2020).

Outra fonte, é a dos minérios primários, que representavam aproximadamente 18 % da produção desse elemento, essa matéria prima é composta basicamente pela titanomagnetita de vanádio (VTM) que consiste, basicamente, em um óxido misto de ferro e vanádio (Rorie et al., 2020). Finalmente, mas não menos importante, as fontes secundárias desse elemento são os resíduos de petróleo (Rorie et al., 2020).

É possível encontrar na literatura estudos que abordam a extração do vanádio presente na escória por meio de uma sequência de processos que incluem lixiviação direta (Wang et al., 2017), redução carbotérmica, separação magnética e pirometalúrgica (redução, calcinação e ustulação) seguidas de lixiviação com diferentes soluções (Peng, 2019).

Estudos de extração de vanádio de fontes primárias de vanádio, também podem ser encontrados na literatura. A extração desse metal da titanomagnetita de vanádio (VTM) ocorre, normalmente após a redução pirometalúrgica do minério (Liu et al., 2014) É de extrema importância para os processos subsequentes, como o de auto forno (BF), separação magnética de ustulação por redução e processo de fundição em forno elétrico de pré-redução, conhecer a cinética e os mecanismos de redução desse minério.

O modelo cinético isoconversional vem sendo amplamente utilizado para descrever vários processos devido a sua fácil aplicação e porque a partir desse modelo se torna possível calcular não só a energia de ativação, podendo tirar conclusões cinéticas sobre o processo, como também prever as taxas de reação (Salmani et al., 2017). Um exemplo da utilização desse método para o cálculo de parâmetros cinéticos da reação de dissociação da hematita, que é indesejada no processo de pelletização de minério de ferro, podendo levar a quedas na resistência à compressão a frio e a redutibilidade (Salmani et al., 2017).

Logo, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar mineralogicamente uma amostra de um concentrado de vanádio, afim de identificar as principais espécies minerais existentes, além de um breve estudo sobre a cinética de redução do mesmo. Para isto foram realizadas análises químicas, DRX, TGA e MEV-EDS, ensaios de redução em forno rotativo utilizando gás hidrogênio como redutor, para posterior análise dos dados obtidos e aplicação do modelo cinético isoconversional para obtenção da energia de ativação aparente e com isso identificar a possível etapa de controle cinético do processo de redução, além de propor uma possível rota mais ecologicamente correta para o processo de redução do concentrado de vanádio.

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar e estudar a redução de um minério de vanádio por hidrogênio.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Preparação do minério de vanádio;
- Caracterização através de análises químicas, DRX, TG e MEV-EDS;
- Ensaio de redução;
- Análise dos dados obtidos e aplicação dos métodos isoconversionais.

### 3 Introdução ao método isoconversional

Os métodos isoconversionais se destacam, pois esses permitem que a energia de ativação aparente de um processo térmico seja calculada sem conhecimento prévio do modelo cinético (Zivkovic e Sestak, 1998). Além disso, esse método permite avaliar a dependência da energia de ativação sobre o grau de conversão.

A origem desse método consiste na análise da equação cinética (equação 1) para uma única etapa da reação:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

onde A e  $E_a$  são o fator pré-exponencial e a energia de ativação, respectivamente,  $f(\alpha)$  é a função conversão, R é a constante dos gases,  $\beta$  é a taxa de aquecimento, T é a temperatura e  $\alpha$  é a extensão da conversão dos reagentes em produtos.

O princípio isoconversional estabelece que, a uma extensão de conversão constante, a velocidade da reação é função apenas da temperatura e, rearranjando a equação 1 chega-se à equação 2:

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)_\alpha = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT_\alpha} \quad (2)$$

A equação 2 é a base do método diferencial de Friedman (Zivkovic e Sestak, 1998). Esse método exige que a diferenciação das curvas  $\alpha$  vs T seja feita. Entretanto, esse procedimento normalmente produz muito ruído o que leva a um espalhamento nos valores de  $E_a$ . Isso pode ser evitado utilizando-se o método integral, representado pela equação 3, a qual é obtida através da integração da equação 1:

$$g(\alpha) \equiv \frac{A}{\beta} \int_0^{T_\alpha} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt = \frac{A}{\beta} I(E, T) \quad (3)$$

A integral I(E,T) não possui solução analítica e normalmente é resolvida através da utilização de métodos numéricos. Duas expressões podem ser utilizadas como soluções aproximadas para a integral I(E,T), a solução de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) (equação 4) (Olszak-Humienik et al., 1999) e a solução de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (equação 5) (Pourghahramani et al., 2018):

$$-\ln\beta = 1.0516 \left(\frac{E_a}{RT_\alpha}\right) - A' \quad (4)$$

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{E_\alpha}{RT_p} - \ln\left(\frac{A''R}{E_\alpha}\right) \quad (5)$$

Onde  $A'$  e  $A''$  são constantes. Essas equações mostram que um gráfico de  $-\ln\beta$  em função de  $1/T_p$  ou  $-\ln(\beta/T^2)$  em função de  $1/T_p$  será uma linha reta de onde os valores da energia de ativação para o processo poderão ser calculados a partir do coeficiente angular das mesmas (Tomic-Tucakovic et al., 2012).

## 4 Metodologia

O minério de vanádio estudado tem tamanho de partícula menor que 75  $\mu\text{m}$  e foi seco em forno mufla a 105  $^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas antes de ser submetido aos testes experimentais.

### 4.1 Análise Termogravimétrica

Os experimentos de análise térmica foram feitos em equipamento Mettler Toledo, modelo Star System. As curvas de redução foram feitas usando  $\text{H}_2$  (99,99 % - White Martins) com fluxo de 100  $\text{mL min}^{-1}$  usando aproximadamente 75 mg de amostra. As taxas de aquecimento utilizadas foram: 2,5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , 15  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e 20  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . A faixa de temperatura utilizada foi de 50  $^{\circ}\text{C}$  a 950  $^{\circ}\text{C}$ .

### 4.2 Análises Químicas

A abertura das amostras foi realizada utilizando o método da fusão com carbonato de sódio (FMaia – 99,5 %) e tetraborato de sódio (Synth – 99,5 %). A mistura foi homogeneizada em cadinho de platina e submetida a 950  $^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos em forno mufla. Posteriormente, a mistura resfriada e dissolvida em solução de ácido clorídrico (16 %). A concentração dos elementos químicos foi determinada utilizando plasma indutivamente acoplado de emissão ótica (ICP-OES – Varian 725-ES).

### 4.3 Ensaios de Redução

Os testes de redução foram realizados em forno rotativo (20 rpm), nas temperaturas de 420  $^{\circ}\text{C}$ , 520  $^{\circ}\text{C}$  e 950  $^{\circ}\text{C}$ , utilizando 5 g de amostra e com fluxo gasoso de 1  $\text{L min}^{-1}$  durante 1 hora. Hidrogênio (99,99 % - White Martins) foi usado como agente de redução.

Após a redução as amostras foram resfriadas naturalmente, sob fluxo de 1  $\text{L min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  (99,99 % - White Martins) e, posteriormente, armazenadas em dessecador até as análises de DRX.

#### 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

As imagens de MEV-EDS foram geradas utilizando equipamento TESCAN, modelo VEGA 3 LMH acoplado com EDS INCA x-act modelo 51-ADD00007. Todas as amostras foram metalizadas com ouro utilizando um metalizador da marca Quorum modelo Q150R ES.

#### 4.5 Difração de Raios X e Método de Rietveld

Os padrões de difração de raios X (XRD) foram obtidos utilizando o equipamento D2 Phaser (Bruker). A análise dos dados foi feita através de comparação com os padrões (ICSD), utilizando o *software* Diffract.EVA e o refinamento pelo método Rietveld foi realizado no *software* TOPAS 5.0.

#### 4.6 Cinética de Absorção (Método Isoconversional)

Os métodos cinéticos isoconversionais de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) foram usados para determinar a energia de ativação aparente do processo de redução.

#### 4.7 Dados Termodinâmicos

Todos os dados termodinâmicos foram obtidos através do banco de dados do *software* HSC Chemistry, versão 6.0.

## 5 Resultados e discussão

### 5.1 Caracterização

Os resultados de análise química para a amostra estudada são mostrados na Tabela 1. O teor de vanádio na amostra é, consideravelmente, alto quando se compara com outros trabalhos nos quais minérios e concentrados de vanádio são submetidos à operação de redução, vale destacar que maiores teores implicam em menor quantidade de energia para aquecimento e/ou fusão de ganga o que favorece a aplicação de rotas pirometalúrgicas.

Apesar dos elevados teores de ferro e de titânio serem característicos de minérios de vanádio, essa amostra possui teor de titânio relativamente baixo e, como será visto, esse elemento não se encontra na rede cristalina da magnetita como é relatado em diversos trabalhos. Finalmente, a ausência de cromo nesse mineral, elemento normalmente presente em minérios de vanádio, favorece a aplicação da operação de redução, uma vez que esse elemento apresenta efeitos deletérios nos dois principais processos para a produção de ligas ferro vanádio, i. e., “*blast furnace process*” (BF process) e “*pre-reduction roasting magnetic separation process*” (Zhang et al., 2019).

Tabela 1. Composição química do minério concentrado de vanádio.

<b>Elemento (%)</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>
	0.72	0.29	58.2	0.17	0.79	0.11	1.47	4.33	1.92

A análise mineralógica e o difratograma de raios X para a amostra são mostrados na Tabela 2 e na Figura 1, respectivamente. Os resultados mostram que os principais constituintes minerais da amostra são a maghemita (53.32 %) e a magnetita (15.73 %) e que a maior parte do ferro presente na amostra (85.8 %) se encontra nessas fases minerais. Os resultados de análise mineralógica mostram que o teor de ferro na amostra é de 57.6 % (obtido através do balanço de massa para o elemento Fe) valor bem próximo ao encontrado por análise química (Tabela 1).



Tabela 2. Composição mineral do minério de vanádio.

Mineral	Estrutura Química	Teor (%)
<b>Silicato de tricálcio</b>	$\text{CaSiO}_5$	1.85
<b>Clinopiroxênio</b>	$\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{1.6}\text{Si}_2\text{O}_6$	4.22
<b>Cronstedtita</b>	$\text{Fe}_4\text{SiO}_5(\text{OH})_4$	0.75
<b>Faialita</b>	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	1.8
<b>Ulvoespinélio</b>	$\text{Fe}_2\text{TiO}_4$	5.93
<b>Greenalita</b>	$\text{Fe}_{2.8}\text{Si}_{2.2}\text{O}_5(\text{OH})_{3.3}$	2.07
<b>Ilmenita</b>	$\text{FeTiO}_3$	4.18
<b>Indialita</b>	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	1.12
<b>Magnesioferrita</b>	$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	5.12
<b>Magnetita</b>	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	15.73
<b>Maghemita</b>	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	52.32
<b>Melanovanadita</b>	$\text{CaV}_4\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3.12
<b>Sudoita</b>	$\text{Mg}_{1.9}\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{3.9}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_{7.9}$	1.81

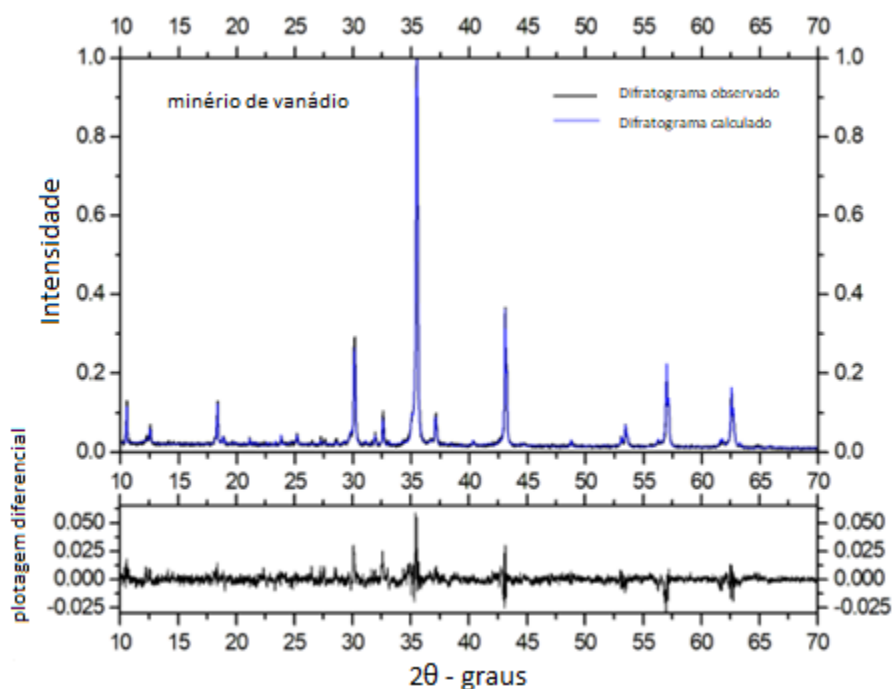


Figura 1. DRX e refinamento Rietveld para o minério de vanádio.

As Figuras 2 e 3 mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de mapeamento por EDS para a amostra estudada. Os resultados mostram que o vanádio está disperso por todas as fases minerais e, conseqüentemente, a concentração do mesmo por operações unitárias clássicas de beneficiamento mineral não é possível. Além disso, na Figura 3 alguns minerais identificados pela técnica de DRX foram destacados.

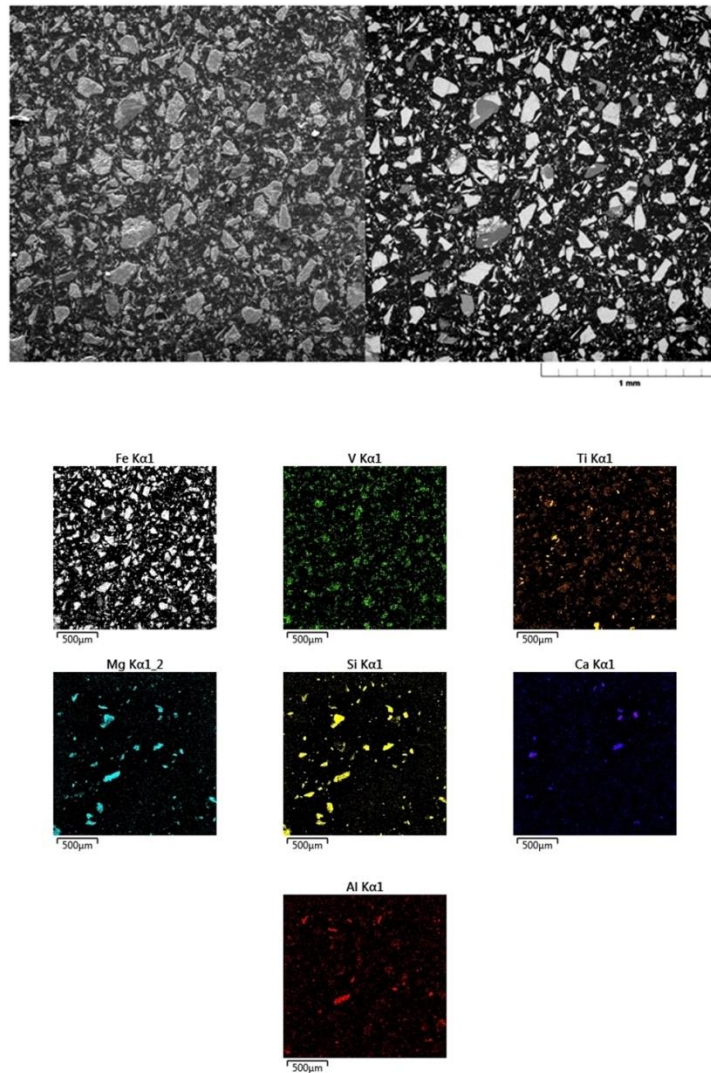


Figura 2. Imagens de MEV-EDS do minério de vanádio.

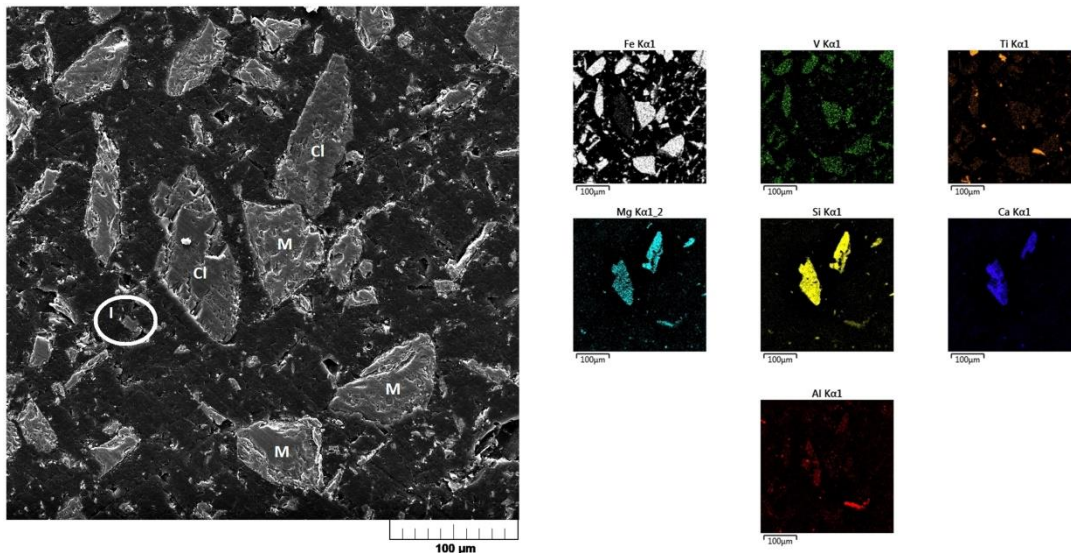


Figura 3. Imagens de MEV-EDS da amostra. (I) Ilmenita; (Cl) Clinopiroxênio e (M) Magnetita ou Maghemita. O círculo na figura identifica o mineral Ilmenita para mais fácil visualização.

## 5.2 Redução por Hidrogênio

As curvas TGA e DTG para a redução da amostra mostram três eventos térmicos que foram denominados A, B e C na curva TGA e A', B' e C' na curva DTG (Figura 4). Três experimentos de redução foram feitos em forno rotativo (20 rpm) utilizando H<sub>2</sub> (99.999 %) como gás redutor (1 L min<sup>-1</sup>) por 1 hora em diferentes temperaturas (420 °C, 520 °C e 950 °C), visando a identificar os eventos mostrados nas curvas TGA e DTG. As amostras geradas foram analisadas por DRX (Figura 5, 6 e 7) e as fases minerais presentes foram quantificadas utilizando o método de Rietveld (Tabela 3).

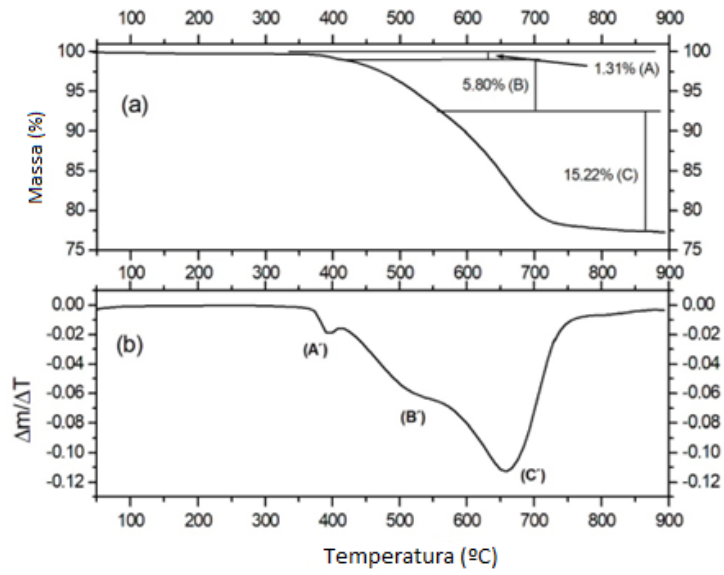


Figura 4. Redução por  $H_2$  da amostra ( $H_2 = 100 \text{ mL min}^{-1}$ ; taxa de aquecimento =  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ). (a) curva TGA e (b) curva DTG.

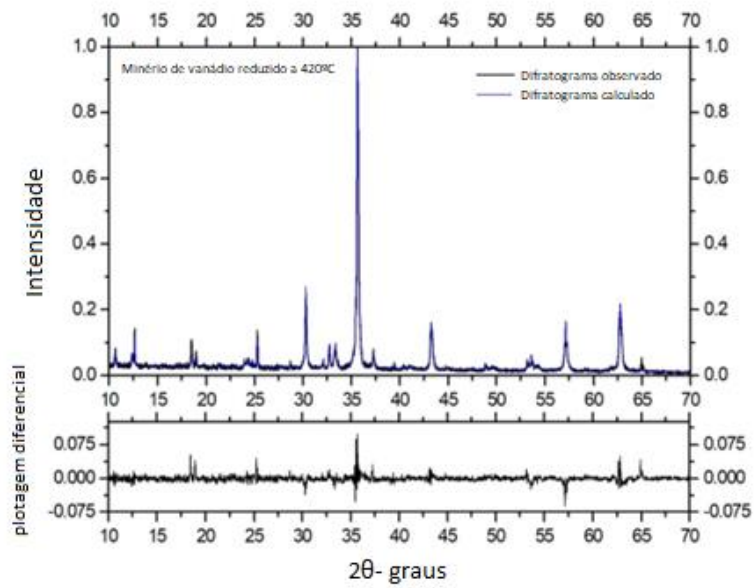


Figura 5. DRX e refinamento Rietveld para o minério de vanádio reduzido a 420 °C.

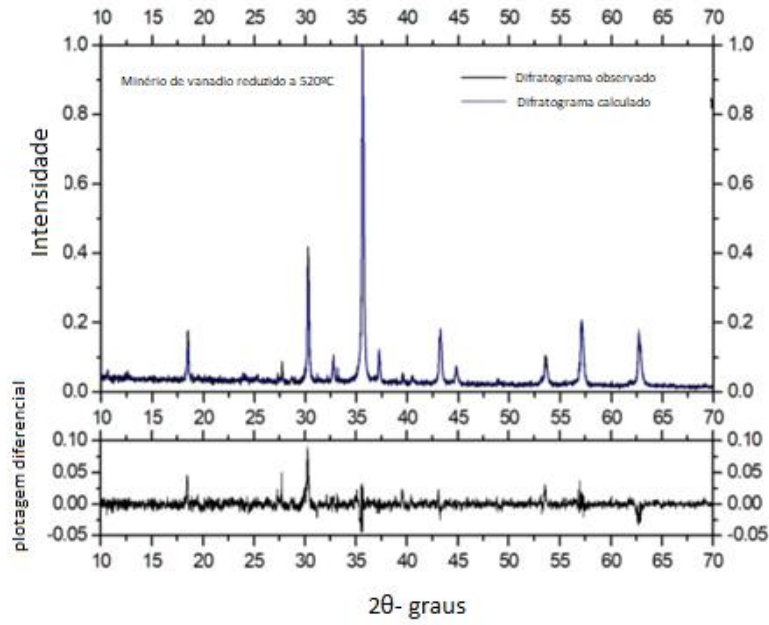


Figura 6. DRX e refinamento Rietveld para o minério de vanádio reduzido a 520 °C.

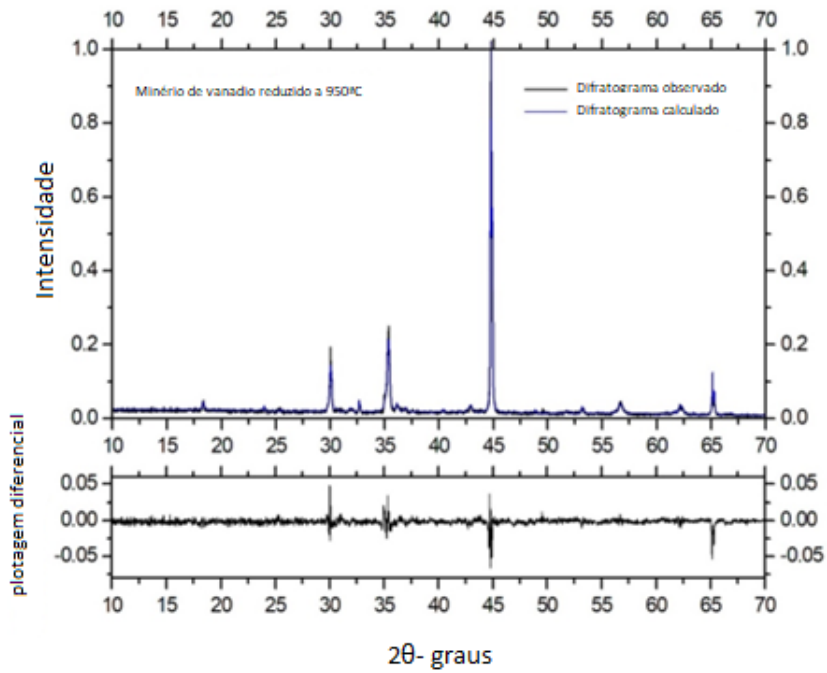
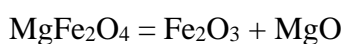


Figura 7. DRX e refinamento Rietveld para o minério de vanádio reduzido a 950 °C.

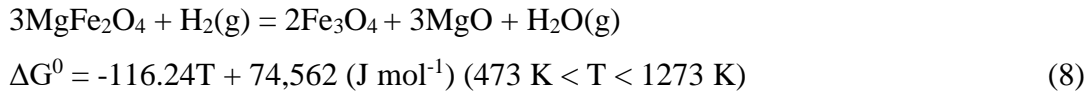
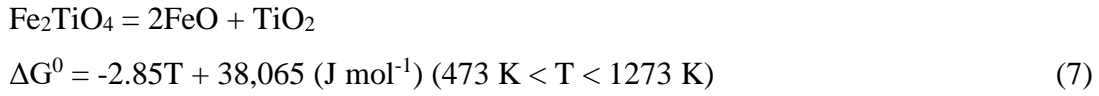
Tabela 3. Composição mineral do minério de vanádio reduzido em diferentes temperaturas.

Mineral	Estrutura Química	Teor (%)			
		350 °C	420 °C	520 °C	950 °C
<b>Anatasio</b>	TiO <sub>2</sub>	-	2.06	0.82	0.61
<b>Clinopiroxênio</b>	Ca <sub>0.4</sub> Mg <sub>1.6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4.22	3.22	12.51	30.5
<b>Cronstedtita</b>	Fe <sub>4</sub> SiO <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	0.75	1.41	0.54	-
<b>Faialita</b>	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1.8	1.67	1.35	-
<b>Greenalita</b>	Fe <sub>2.8</sub> Si <sub>2.2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>3.3</sub>	2.07	1.85	0.49	-
<b>Hematita</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	4.36	0.26	-
<b>Carelianita</b>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2.17	2.86	1.03
<b>Ulvoespinélio</b>	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	5.93	-	-	-
<b>Magnesioferrita</b>	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5.12	-	-	-
<b>Ilmenita</b>	FeTiO <sub>3</sub>	4.18	4.69	4.21	7.47
<b>Ferro</b>	Fe	-	-	1.99	42.26
<b>Magnetita</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15.73	15.85	16.61	15.34
<b>Maghemita</b>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	52.32	56.22	38.84	-
<b>Melanovanadita</b>	CaV <sub>4</sub> O <sub>10</sub> *5H <sub>2</sub> O	3.12	3.03	1.46	-
<b>Piropo</b>	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	0.3	-	-
<b>Rutilo</b>	TiO <sub>2</sub>	-	0.8	-	0.15
<b>Espinélio</b>		-	0.58	9.33	-
<b>Sudoita</b>	Mg <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	1.81	-	6.16	-
-	Ti <sub>7</sub> O <sub>13</sub>	-	-	-	1.62
<b>Tistarita</b>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2.05	2.12	1.02

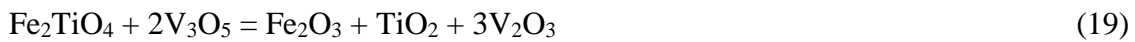
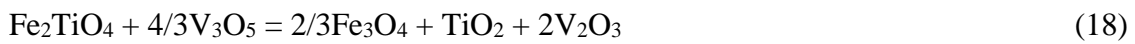
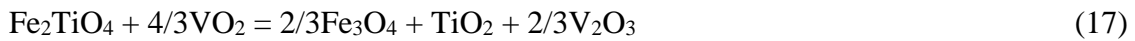
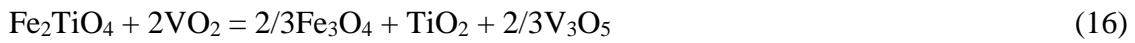
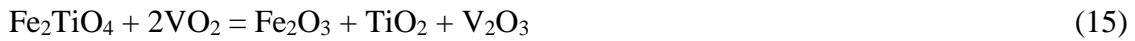
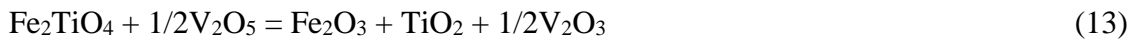
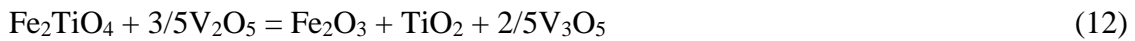
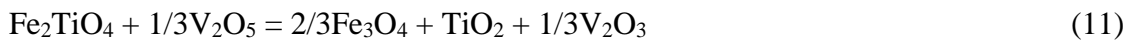
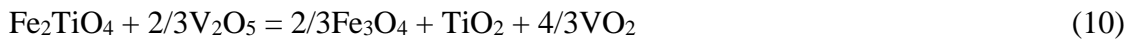
O evento A tem início na temperatura de 350 °C e foi atribuído à redução dos produtos da decomposição térmica dos minerais ulvoespinélio e magnesioferrita. Apesar da decomposição térmica desses minerais não ser termodinamicamente favorável em atmosfera inerte (equações 6 e 7), o mesmo não é verdade para o mineral magnesioferrita quando se utiliza de uma atmosfera redutora (equação 8):



$$\Delta G^0 = -0.0164T^2 + 21.04T + 13,509 \text{ (J mol}^{-1}\text{)} \text{ (473 K} < T < 1273 \text{ K)} \quad (6)$$



Com relação a decomposição térmica do mineral ulvoespínélio, acredita-se que ela ocorra de acordo com uma das reações químicas indicadas pelas equações 9 -19.



Todas as equações são reações de oxirredução onde o Fe (II) é oxidado à Fe (III) pelos diferentes óxidos de vanádio. A Figura 8 mostra o diagrama de Ellingham para essas reações onde é possível observar que todas as reações são termodinamicamente favoráveis na temperatura do evento (A).

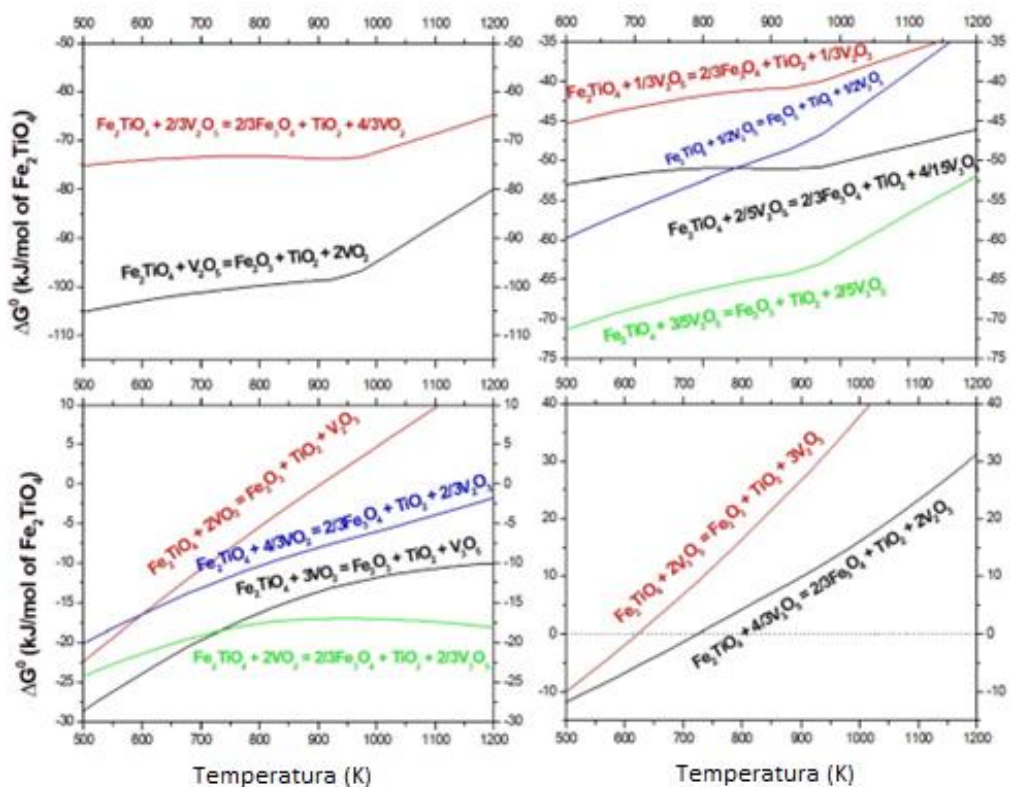


Figura 8. Diagrama de Ellingham para a reação de decomposição do ulvoespínélio.

O diagrama de Ellingham mostra também que quando consideramos o mesmo agente oxidante, com exceção da reação de oxidação promovida pelo óxido de vanádio III, na temperatura do evento (A), a formação de hematita é sempre mais favorável do que a formação de magnetita. Isso explica a formação de hematita na amostra reduzida à 420 °C, isto é, a formação de uma fase oxidada quando se utiliza de uma atmosfera redutora se deve a reações de estado sólido ocorrendo entre os minerais presentes no minério estudado.

A Tabela 3 mostra que as fases minerais presentes na amostra reduzida à temperatura de 420 °C confirmam o que foi dito nos parágrafos anteriores, i. e., as fases ulvoespínélio e magnesioferrita foram decompostas e, conseqüentemente, houve um aumento no teor de maghemita além da formação de hematita. Vale destacar que, para um teor inicial de 5.12 % de magnesioferrita na amostra, a perda de massa esperada pela redução desse mineral (equação 3) seria de aproximadamente 0.14 % (0.0267 x 5.12 %).

A perda de massa associada ao evento A na curva TGA é consideravelmente maior que o indicado e isso pode ser explicado pela redução de parte da hematita formada após



a decomposição do mineral ulvoespinélio. Finalmente, os resultados mostram a formação de  $Ti_2O_3$  que se deve à redução do  $TiO_2$ , i.e., para uma atmosfera com  $p_{H_2O}/p_{H_2} = 10^{-5}$  a redução dos minerais rutilo, anatásio e ilmenita não é termodinamicamente favorável quando consideramos a atividade das espécies sólidas igual a 1 (Figura 9), mas a formação de  $Ti_2O_3$  sugere que alguma reação de estado sólido está promovendo a redução do  $TiO_2$  ou que a atividade dessa espécie esteja suficientemente baixa para que a reação seja espontânea nas condições estudadas.

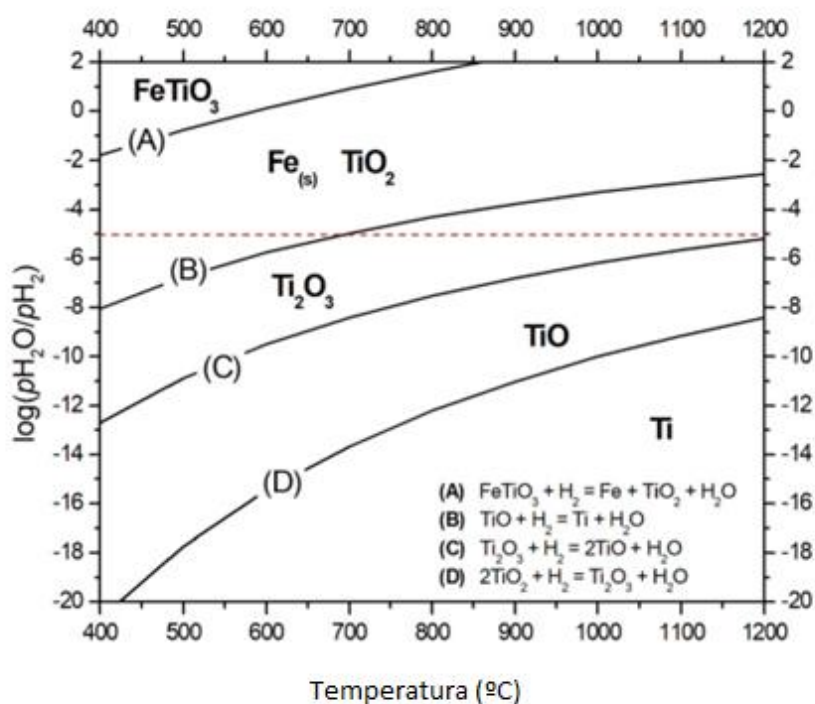
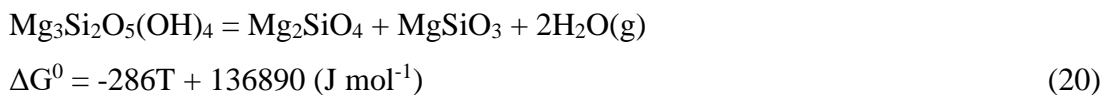


Figura 9. Diagrama  $\log(p_{H_2O}/p_{H_2})$  vs T para o sistema Fe-Ti-O-H. A linha pontilhada em vermelho representa as condições experimentais.

A desidroxilação dos filosilicatos cronstedtita, sodolita e greenalite ocorre na faixa de temperatura de 550 °C até 800 °C (eventos B e C). Esses minerais são constituintes minoritários do minério e sofrem diferentes mecanismos de decomposição térmica que podem ter como produto diferentes fases minerais (Xiao et al., 2010). Sendo assim, será utilizado neste trabalho o mineral serpentino como modelo para a reação de desidroxilação (equação 20), no entanto, a equação química apresentada neste trabalho não poderá ser utilizada para os cálculos quantitativos de perda de massa associada à essas transformações térmicas, devido ao fato de existirem diferentes mecanismos de

decomposição com diferentes fases minerais como produtos, utilizando a desidroxilação do Serpentinó apenas como modelo.



Os dados de DRX (Tabela 3) são evidências que nas temperaturas de 520 °C até 950 °C esses minerais são desidroxilados. Além da decomposição térmica desses filossilicatos, os eventos B e C se devem à redução da magnetita e da maghemita de acordo com a equação 21.



Para uma amostra com 68.05% de magnetita e maghemita a perda de massa associada à decomposição desses minerais é de 18.8 % (0.2764 \* 68.06). Os valores de perda de massa associados aos eventos B e C são de 21.9 % valor superior ao calculado para a redução desses minerais. Vale destacar que, assim como os óxidos de ferro, os óxidos de vanádio e titânio também serão reduzidos ao se utilizar uma atmosfera redutora com  $\log(p\text{H}_2\text{O}/p\text{H}_2) = 10^{-5}$  (Figuras 9, 10 e 11). A redução das fases minerais oxidadas de vanádio, titânio e ferro é confirmada pelos resultados mostrados na Tabela 3.

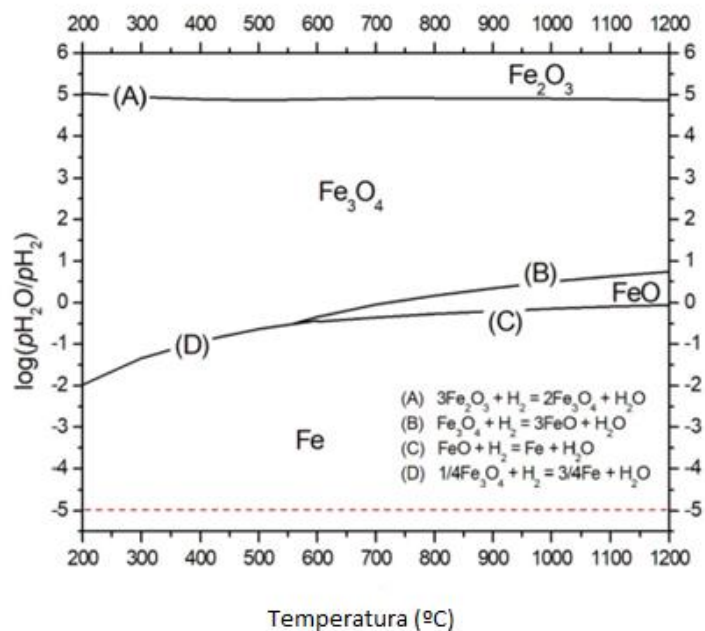


Figura 10. Diagrama  $\log(\text{pH}_2\text{O}/\text{pH}_2)$  vs T para o sistema Fe-O-H. A linha pontilhada em vermelho representa as condições experimentais.

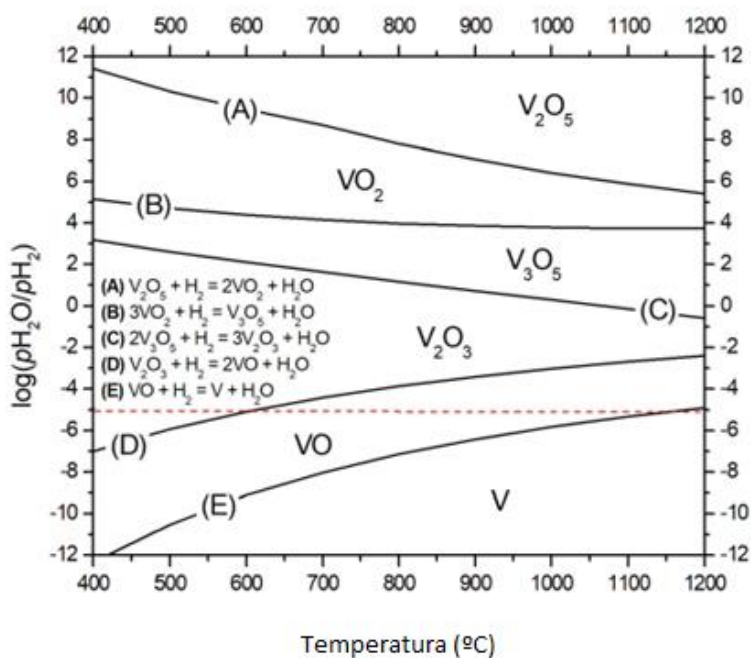


Figura 11. Diagrama  $\log(\text{pH}_2\text{O}/\text{pH}_2)$  vs T para o sistema V-O-H. A linha pontilhada em vermelho representa as condições experimentais.

A Figura 12 mostra uma imagem de MEV-EDS para a amostra reduzida à temperatura de 950 °C, os resultados mostram que as partículas ficaram porosas após os testes de redução, esses poros foram gerados pelo produto gasoso da reação ( $H_2O$ ).

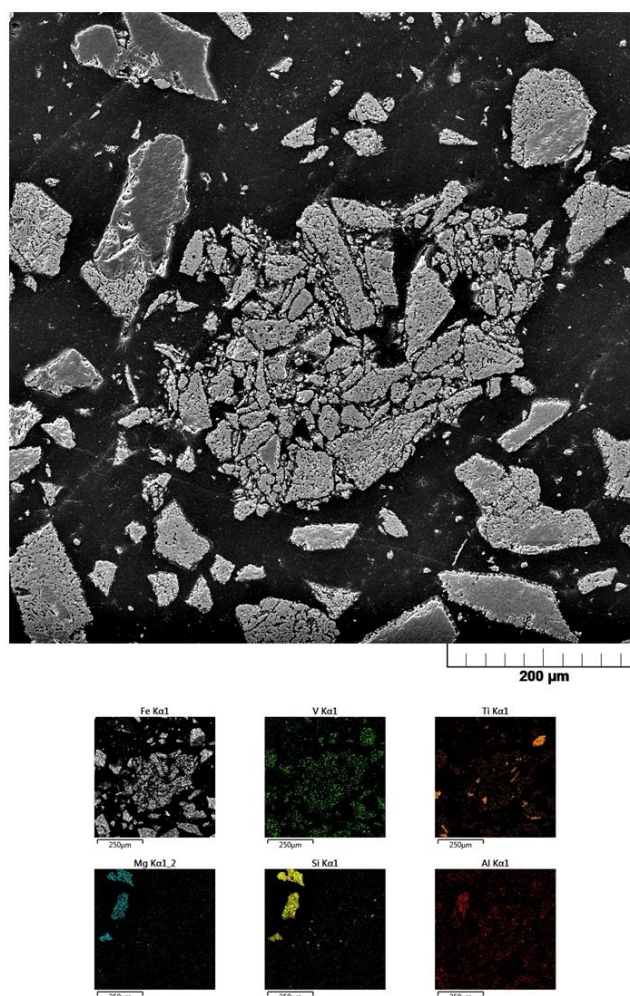


Figura 12. Imagens de MEV-EDS para a amostra reduzida a 950 °C (1 h – 1 L min<sup>-1</sup> – H<sub>2</sub> = 99.9990 %).

### 5.3 Cinética Isoconversional

A cinética de redução da amostra foi feita utilizando-se do método isoconversional. As curvas de redução em diferentes temperaturas são mostradas na Figura 13.

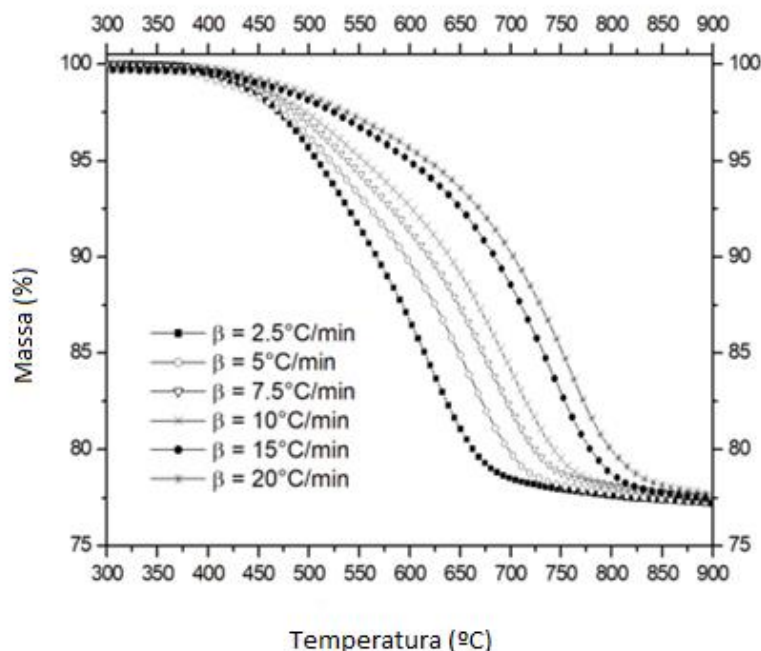


Figura 13. Curva TGA para a amostra em diferentes taxas de aquecimento.

Os métodos isoconversionais integrais foram utilizados e a Figura 14 mostra os gráficos para os modelos OFW e KAS com três valores de conversão. A Tabela 4 mostra os valores de energia de ativação e os coeficientes de correlação obtidos para os ajustes quando se utilizou dos dois métodos isoconversionais. A Figura 15 mostra que os valores de energia de ativação aparente para a reação como função da conversão variaram de  $44.28 \text{ kJ mol}^{-1}$  até  $82.47 \text{ kJ mol}^{-1}$  quando foi utilizado o método de OFW e de  $33.44 \text{ kJ mol}^{-1}$  até  $65.54 \text{ kJ mol}^{-1}$  quando se utilizou do método de KAS. Para o método KAS, os valores calculados para energia de ativação aparente foram sempre maiores que  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  o que sugere que a etapa controladora do processo é uma etapa química ou uma etapa mista. Para o método OFW os valores foram sempre superiores à  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  o que sugere uma etapa lenta de controle química.

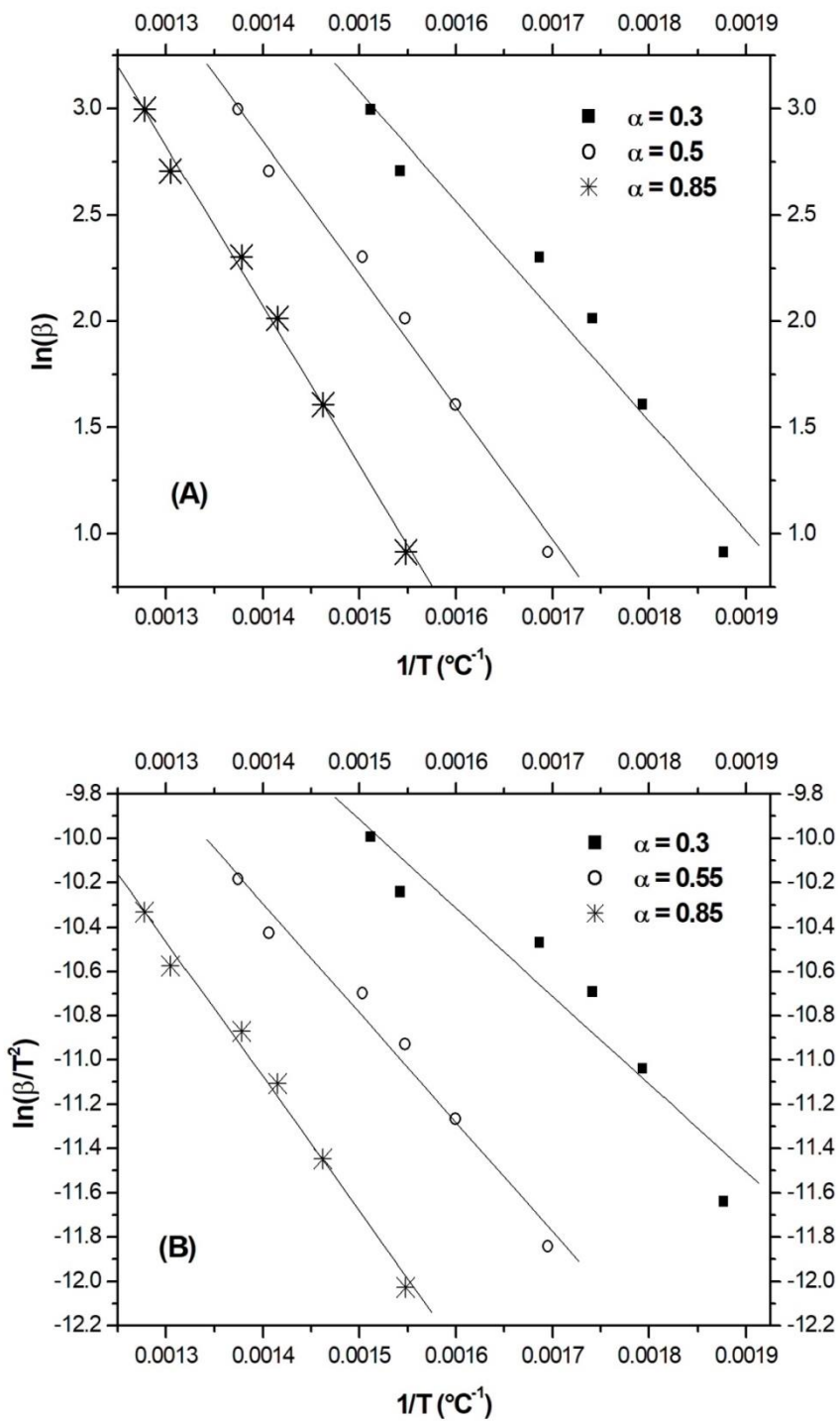


Figura 14. Valores para os métodos: (A) Ozawa-Flynn-Wall e (B) Kissinger-Akahira-Sunose.

Tabela 4. Resultados de energia de ativação aparente calculado pelos métodos OFW e KAS.

Conversão	Método OFW		Método KAS	
	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	$R^2$	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	$R^2$
0.10	51.66	0.8857	40.56	0.8388
0.15	47.28	0.9015	35.97	0.8513
0.20	44.79	0.9155	33.24	0.8648
0.25	44.28	0.9328	32.44	0.8878
0.30	45.21	0.9506	33.06	0.9152
0.35	46.89	0.9651	34.43	0.9393
0.40	48.86	0.9752	36.09	0.9565
0.45	50.86	0.9815	37.79	0.9674
0.50	52.78	0.9852	39.46	0.9741
0.55	54.70	0.9875	41.08	0.9782
0.6	56.50	0.9891	42.63	0.9811
0.65	58.26	0.9904	44.15	0.9835
0.70	60.03	0.9917	45.68	0.9858
0.75	61.86	0.9928	47.28	0.9878
0.80	63.79	0.9938	48.96	0.9894
0.85	65.75	0.9973	50.67	0.9908
0.90	67.75	0.9950	52.37	0.9916
0.95	70.36	0.9956	54.59	0.9927
1.0	82.47	0.9844	65.54	0.9781

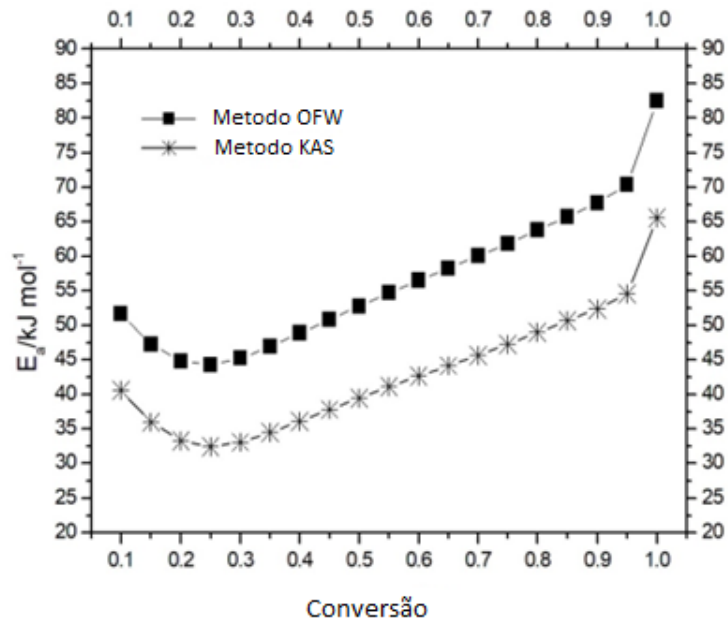


Figura 15. Energia de ativação obtida pelos métodos OFW e KAS.



## 6 Conclusões

As amostras de minério de vanádio foram caracterizadas e as principais fases minerais foram caracterizadas e quantificadas. A maior parte dos constituintes minerais é maghemita e magnetita. As imagens de MEV-EDS mostraram que o vanádio está espalhado pela rede cristalina de praticamente todos os minerais presentes na amostra.

Os experimentos de redução do minério foram feitos utilizando gás hidrogênio. A curva TGA mostrou que o mineral magnesioferrita é decomposto na temperatura de 420 °C e seus produtos de decomposição térmica são reduzidos pelo hidrogênio.

Os resultados sugerem que o mineral ulvoespínélio é decomposto pela reação redox entre diferentes óxidos de vanádio e este mineral. Além disto, os produtos da reação redox também são reduzidos por hidrogênio, aproximadamente, na temperatura de 420 °C.

Os minerais maghemita e magnetita são reduzidos a ferro metálico isso justifica a maior parte de sua perda de massa apresentada pelo minério durante a redução.

Os métodos cinéticos isoconversionais KAS e OFW mostraram bons coeficientes de relação. Os valores de energia de ativação aparente calculados pelo processo ficaram entre 44.28 kJ mol<sup>-1</sup> e 82.47 kJ mol<sup>-1</sup>, quando o método KAS foi usado, e entre 33.44 kJ mol<sup>-1</sup> e 65.54 kJ mol<sup>-1</sup>, quando o método OFW foi usado. Os valores de energia de ativação aparente sugerem que a etapa química ou mista é controladora do processo de redução. Podendo concluir assim que o fator temperatura é de extrema importância para o processo de redução, ou seja, quanto maior a temperatura a reação de redução é favorecida.

## 7 Referências

- A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, *Nature*, 201 (1964) 68-69.
- B. Tomic-Tucakovic, D. Majstorovic, D. Jelic, S. Mentus, Thermogravimetric study of the 573 kinetics of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reduction by hydrogen, *Thermochimica Acta*, 541 (2012) 15-24.
- Desheng Chen, Longsheng Zhao, Yahui Liu, Tao Qi, Jianchong Wang, Lina Wang, A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes, *Journal of Hazardous Materials*, Volumes 244–245, 2013, Pages 588-95, ISSN 0304-3894
- G.I.K. Cılgı, H. Cetisli, R. Donat, Thermal and kinetic analysis of uranium salts Part III. Uranium(IV) oxalate hydrates, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115 (2014) 2007-2020.
- H. Peng, A literature review on leaching and recovery of vanadium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2019) 103313.
- J.H. Flynn, L.A. Wall, General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* 70 (1966) 487- 523.
- M. Gasik, *Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology*, Butterworth-Heinemann, 2013.
- M. Olszak-Humienik, J. Mosejko, Kinetics of thermal decomposition of dolomite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 56 (1999) 829-833.
- M. Wang, B. Chen, S. Huang, X. Wang, B. Liu, Q. Ge, S. Xie, A novel technology for vanadium and chromium recovery from V-Cr-bearing reducing slag, *Hydrometallurgy*, 171 (2017) 116-122.
- P. Pourghahramani, E. Forssberg, Reduction kinetics of mechanically activated hematite concentrate with hydrogen gas using nonisothermal methods, *Thermochimica Acta*, (2007) 570 69-77.
- R.R. Moskalyk, A.M. Alfantazi, Processing of vanadium: a review, *Minerals Engineering*, 16 (2003) 793-805.
- Rorie Gilligan, Aleksandar, N. Nikoloski, The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources, *Minerals Engineering*, Volume 146, 2020.
- S. Vyazovkin, Isoconversional Kinetics, in: M.E. Brown, P.K. Gallagher (Eds.) *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier B.V., Amsterdam, 2008, pp. 503-538.

S.-s. LIU, Y.-f. GUO, G.-z. QIU, T. JIANG, F. CHEN, Solid-state reduction kinetics and mechanism of pre-oxidized vanadium-titanium magnetite concentrate, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24 (2014) 3372-3377.

Salmani, M., Alamdari, E. K., & Firoozi, S. (2017). Isoconversional analysis of thermal dissociation kinetics of hematite in air and inert atmospheres. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 128(3), 1385–1390.

T. OZAWA, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38 (1965) 1881-1886.

Y. Xiao, H. Jalkanen, Y. Yang, C.R. Mambote, R. Boom, Ferrovandium production from petroleum fly ash and BOF flue dust, *Minerals Engineering*, 23 (2010) 1155-1157.

Y. Zhang, T.-A. Zhang, D. Dreisinger, C. Lv, G. Lv, W. Zhang, Recovery of vanadium from calcification roasted-acid leaching tailing by enhanced acid leaching, *Journal of Hazardous Materials*, 369 (2019) 632-641.

Y. Zhang, T.-A. Zhang, D. Dreisinger, C. Lv, G. Lv, W. Zhang, Recovery of vanadium from calcification roasted-acid leaching tailing by enhanced acid leaching, *Journal of Hazardous Materials*, 369 (2019) 632-641.

Y.-l. Sui, Y.-f. Guo, T. Jiang, G.-z. Qiu, Reduction kinetics of oxidized vanadium titanomagnetite pellets using carbon monoxide and hydrogen, *Journal of Alloys and Compounds*, 706 (2017) 546-552.

Z.D. Zivkovic, J. Sestak, Kinetics and mechanism of the oxidation of molybdenum sulphide, *Journal of Thermal Analysis*, 53 (1998) 263-267.

Zhenzhong Bian, Yali Feng, Haoran Li, Hao Wu, Efficient separation of vanadium, titanium, and iron from vanadium-bearing titanomagnetite by pressurized pyrolysis of ammonium chloride-acid leaching-solvent extraction process, *Separation and Purification Technology*, Volume 255, 2021, 117169, ISSN 1383-5866.

Burwell, B. Extractive Metallurgy of Vanadium. *JOM* **13**, 562-566 (1961).