



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG

Tese de Doutorado



**“Uma nova rota metalúrgica para a recuperação de Sn
a partir de escórias complexas contendo alto teor de
 ZrO_2 ”**



Autor: **Daniel Mapa Clemente**

Orientador: Prof. PhD Carlos Antônio da Silva

Ouro Preto MG, junho de 2023



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG

Daniel Mapa Clemente

“Uma nova rota metalúrgica para a recuperação de Sn a partir de escórias complexas contendo alto teor de ZrO_2 ”

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de Fabricação

Autor: Daniel Mapa Clemente

Orientador: Prof. PhD Carlos Antônio da Silva

Ouro Preto MG, junho de 2023

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

C626n Clemente, Daniel Mapa.

Uma nova rota metalúrgica para a recuperação de Sn a partir de escórias complexas contendo alto teor de ZrO₂. [manuscrito] / Daniel Mapa Clemente. - 2023.

188 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Carlos Antônio da Silva.

Tese (Doutorado). Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Processos de Fabricação.

1. Escória (Metalurgia) - Estanho. 2. Liga Ferro-Estanho (FeSn). 3. Estanho - Recuperação. 4. Escória (Metalurgia) - Óxido de zircônio. I. Silva, Carlos Antônio da. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 62-5

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
ESCOLA DE MINAS
PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS



FOLHA DE APROVAÇÃO

Daniel Mapa Clemente

Uma nova rota metalúrgica para a recuperação de Sn a partir de escórias complexas contendo alto teor de ZrO₂

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais

Aprovada em 13 de junho de 2023

Membros da banca

Prof. Dr. Carlos Antônio da Silva - Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto
Prof. Dr. José Roberto de Oliveira - Instituto Federal do Espírito Santo
Prof. Dr. Leandro Rocha Lemos - Universidade Federal de Minas Gerais
Prof. Dr. Johne Jesus Mol Peixoto - Universidade Federal de Ouro Preto
Prof. Dr. Danton Heleno Gameiro - Universidade Federal de Ouro Preto

O Prof. Dr. Carlos Antônio da Silva, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 20/06/2023.



Documento assinado eletronicamente por **Gilberto Henrique Tavares Alvares da Silva**, **COORDENADOR(A) DE CURSO DE PÓS-GRADUACÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**, em 20/06/2023, às 16:17, 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, informando o código verificador **0544682** e o código CRC **DCB69F1E**.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos aqueles que me conduziram por esse caminho, em especial aos meus pais Almir e Geralda, que me ensinaram a sempre lutar pelo que acredito. Agradeço também à minha namorada Jéssica por todo o companheirismo e suporte ao longo desses anos. Ainda, eu não teria chegado até aqui sem meus irmãos Mateus, Julia e Beatriz, que sempre me apoiaram, assim como sem meus queridos amigos do Brasil e da Alemanha.

Destaco o suporte das empresas Bozel Brasil e Resind, além do UNIPTAN por todo o apoio e por me permitirem conciliar o trabalho com as matérias e testes na UFOP. Também agradeço a Alfredo Neto, supervisor de produção da Resind, que enquanto em vida sempre manteve meus pés no chão e me ensinou que a teoria tem de chegar ao chão de fábrica e à linguagem operacional.

Também não poderia deixar de enfatizar o suporte que recebi dos meus amigos do laboratório de Pirometalurgia da UFOP, como do professor Dr. Johne Peixoto, assim como de vários mestrandos e doutorandos com quem convivi nesses anos. Ainda, agradeço à Universidade de Duisburg-Essen e ao IFES pelos trabalhos em conjunto e pelos ensinamentos.

Por fim, ressalto a enorme gratidão pela orientação ativa recebida do Professor Dr. Carlos Antônio da Silva, que me permitiu avançar em diversos aspectos que trespasam a presente tese.

RESUMO

Estoques de escórias complexas de estanho (Sn), contendo altos níveis de ZrO_2 , foram reportados na literatura e verificou-se que o método de reprocessamento atualmente aplicado, com uso de calcário como fluidificante, não possibilita obter baixos níveis de SnO_2 na saída do processo. Diante disso, esta tese objetivou desenvolver uma nova rota metalúrgica que possibilite rendimento otimizado para o reprocessamento dessa fonte secundária de Sn. Para isso, um concentrado do material foi caracterizado e um teste de refusão foi realizado a 1773K, o que revelou a presença de uma fase metálica e outra oxidada no concentrado. A primeira fase é rica em Fe e Sn, e está oclusa na segunda, que possui componentes como SiO_2 , CaO, ZrO_2 , Nb_2O_5 e Al_2O_3 .

Testes efetuados a 1773-1573K em forno de resistência de carbono utilizaram de calcário como fluidificante e confirmaram que parte do Sn é arrastado pela escória, o que é potencializado por processamentos abaixo de 1673K. Em seguida, estudos termodinâmicos indicaram que a fase oxidada teria alta temperatura de fusão. Testes realizados em um forno à arco elétrico (EAF) também confirmaram as inferências anteriores: por exemplo, verificou-se que parte do vazamento do fluxo metal/escória ocorre em temperaturas no qual a escória final não estaria fluida, contribuindo para o arraste de partículas metálicas. Portanto, explica-se a origem da presença de fase metálica nas escórias com alto teor de ZrO_2 pela sua alta temperatura de fusão e condições verificadas de processamento.

A adição de fluidificantes para processamento do concentrado também foi avaliada nos estudos termodinâmicos e verificou-se potencial de otimização com uso de CaO e FeO. Essas adições diminuiriam a viscosidade e facilitariam a obtenção de fase fluida, com consequente melhoria das condições de coalescência e precipitação da fase metálica. Com base nesse estudo, conduziu-se novos experimentos em forno de resistência de carbono entre 1473-1773 K, objetivando o desenvolvimento de duas estratégias de otimização. A primeira visou otimizar processamento em temperaturas mais baixas de trabalho (1473-1573K). Para isso realizou-se fluidificação da fase oxidada com adições controladas de CaO e FeO. O uso conjunto desses fluidificantes permitiu rendimentos de Sn variando entre 70,8-80,0% de Sn obtido na forma de um botão metálico de FeSn. Entretanto, por meio de separação magnética das escórias finais, aumentou-se o rendimento para 88,8-94,4%, faixa que é compatível com rendimentos obtidos entre 1773-1673K. Então, essa estratégia representa uma melhoria de processo devido ao menor gasto energético e menor taxa de volatilização de Sn.

A segunda estratégia objetivou otimizar processamento em temperaturas mais altas de trabalho (testes realizados a 1773K) com uso de CaO e FeO, assim como carbono. Essa última adição promoveria maior geração de fase metálica devido à redução do FeO, acarretando aumento da coalescência e redução do tempo de precipitação da fase metálica. Porém, o carbono em excesso acabou por inibir o contato entre as partículas e formou uma fase mista metal/escória, o que limitou o rendimento a 85,1-92,2%.

Palavras-Chave: escórias de estanho, FeSn, recuperação de estanho, escórias de ZrO₂.

ABSTRACT

Stocks of complex tin (Sn) slags, containing high levels of ZrO_2 , have been reported in the literature. It is believed that the currently employed reprocessing method, which utilizes limestone as a fluidizer, fails to achieve low levels of SnO_2 in the output of the process. Therefore, the objective of this thesis is to develop a new metallurgical route that optimizes the yield for reprocessing this secondary source of Sn. To accomplish this, a concentrate originated from these slags was characterized, and a remelting test was conducted at 1773K, revealing the presence of a metallic phase and an oxidized phase in the concentrate. The first phase is rich in Fe and Sn and is occluded within the second phase, which consists of components such as SiO_2 , CaO, ZrO_2 , Nb_2O_5 , and Al_2O_3 .

Tests carried out in a carbon resistance furnace within the temperature range of 1773-1573K, using limestone as a fluidizing agent, confirmed that a portion of the Sn is dragged by the slag, which is more pronounced at temperatures below 1673K. Thermodynamic studies indicate that the oxidized phase has a high melting temperature and experiments performed in an electric arc furnace (EAF) also confirmed these previous inferences. For instance, it was inferred that at least part of the tapping of the metal/slag occurs at temperatures in which the final slag lacks fluidity, facilitating the dragging of metallic particles. Thus, the presence of the metallic phase in the ZrO_2 -rich slag can be explained by its high melting temperature and specific processing conditions.

The addition of fluidizers for processing the concentrate was also evaluated through thermodynamic studies, with a focus on optimizing the use of CaO and FeO. These additions were found to reduce viscosity and promote the formation of a fluid phase, leading to improved conditions for the coalescence and precipitation of the metallic phase. Based on these findings, new experiments were conducted in a carbon resistance furnace at temperatures ranging from 1473K to 1773K, aiming to develop two optimization strategies.

The first strategy aimed to enhance processing conditions at lower temperatures (1473-1573K). In this approach, the oxidized phase was fluidized through controlled additions of CaO and FeO. The combined use of these fluidizers resulted in Sn yields ranging from 70,8% to 80,0%, considering the formation of a metallic FeSn button. However, through magnetic separation of the final slags, the yield was increased to a range of 88,8% to 94,4%, which is comparable to

the yields obtained between 1773K and 1673K. Therefore, this strategy represents a improvement due to reduced energy consumption and a lower rate of Sn volatilization.

The second strategy aimed to optimize processing at higher temperatures (specifically at 1773K), using CaO, FeO, as well as carbon. The inclusion of carbon promoted a greater generation of the metallic phase by the reduction of FeO, resulting in increased coalescence and a reduced precipitation time for the metallic phase. However, the excessive carbon content hindered particle contact, leading to the formation of a mixed metal/slag phase, thereby limiting the yield to a range of 85,1% to 92,2%.

Keywords: tin slags, FeSn, recovery of tin, ZrO₂ slags.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Uso global de Sn por aplicação.	5
Figura 3.2 - Variação do preço de Sn em dólares entre 01/05/2018 e 06/03/2023	6
Figura 3.3 - Distribuição dos recursos ao redor do mundo.	7
Figura 3.4 - Distribuição das reservas de Sn.	8
Figura 3.5 - Desenho esquemático de um jigüe	11
Figura 3.6 - Fluxograma clássico da produção de Sn.	14
Figura 3.7 - Energia livre padrão das reações exposta nas equações 3.1, 3.2 e 3.3	15
Figura 3.8 - Diagrama de Ellingham.	16
Figura 3.9 - Curva do Sn em equilíbrio com o concentrado que entra no sistema de produção	17
Figura 3.10 - Efeitos da temperatura na pressão de vapor de Sn, SnO, SnO ₂ e SnS	20
Figura 3.11 - Variação da energia livre de Gibbs considerando a equação de desproporcionalização $2\text{SnO}_{(g)} = \text{SnO}_2 + \text{Sn}$	21
Figura 3.12 - Diagrama de equilíbrio do sistema Sn-O-C.....	22
Figura 3.13 - Equilíbrio de gases no sistema Fe-C-O e Sn-C-O.	22
Figura 3.14 - Solubilidade de Sn na liga FeSnSi a 1623 K.....	23
Figura 3.15 - Diagrama de fases considerando o sistema CaO.SiO ₂ .ZrO ₂ a 1873 K.....	25
Figura 3.16 - Tetraedros de SiO ₄ ⁴⁻ e estruturas silicatadas.	31
Figura 3.17 - Mecanismo de quebra de cadeia polimérica de SiO ₄ ⁴⁻	32
Figura 3.18 - Efeito da adição de sódio em um vidro.	32
Figura 3.19 - Relação entre Ln (A) e B para escórias com diferentes composições.....	36

Figura 3.20 - Relação entre basicidade ótica corrigida e ln da viscosidade.....	41
Figura 3.21 - Diagrama de fases CaO-FeO-SiO ₂ indicando a composição das escórias de Sn44	
Figura 4.1- Etapas de processamento para recuperação de Sn.....	47
Figura 4.2 - Circuito de processamento mineral	48
Figura 4.3 - Escórias primárias antes do beneficiamento mineral.	49
Figura 4.4 - Carvão vegetal, calcário calcítico e carepa de laminação utilizados.....	50
Figura 4.5 - A) Quarteamento de amostra em pilha cônica B) quarteador Jones.....	52
Figura 4.6 - Técnicas de caracterização utilizadas para cada material.....	53
Figura 4.7 - Pó solto com uso de Mylar e Pastilha prensada.	58
Figura 4.8 - Aparelho utilizado para análise por EDXRF.....	59
Figura 4.9 - MEV da fabricante Tescan equipado com o sistema TIMA-MIRA.....	61
Figura 4.10 - Representação esquemática dos equipamentos utilizados nos experimentos pirometalúrgicos.....	63
Figura 4.11 - Visão geral do forno de resistência de carbono e painel de controle manual....	64
Figura 4.12 - Esquema do EAF utilizado nos experimentos.....	71
Figura 4.13 - Exemplo de medição de temperatura em EAF.....	73
Figura 4.14 - Representação do forno de amolecimento e fusão e fotografia do tubo de cerâmica e parte externa da câmara do forno (sem resistências instaladas).	74
Figura 5.1 - A) Escórias com presença de fases metálicas oclusas B) Concentrado gerado. ..	75
Figura 5.2 - Espectros gerados pelo equipamento de EDXRF para carepa e calcário.	77
Figura 5.3 - Microanálises pontuais por EDS (aumento de 1000x).	79
Figura 5.4 - Microanálises pontuais por EDS (aumento de 500x).	80

Figura 5.5 - Microanálises pontuais por EDS (aumento de 200x).	81
Figura 5.6 - Microanálises pontuais por EDS (aumento de 100x).	82
Figura 5.7 - A) Imagem da amostra Am1 gerada por BSE B) Fases identificadas na amostra Am1	84
Figura 5.8 - Quantificação das fases presentes nas amostras.	85
Figura 5.9 - Distribuição de Sn, Fe, Zr e Nb	86
Figura 5.10 - Análise granulométrica do concentrado	87
Figura 5.11 - Fração não-magnética e fração magnética	88
Figura 5.12 - Botão metálico e escória final obtidas no teste 1	90
Figura 5.13 - A) Posicionamento da fração metálica do teste 1 no diagrama Fe-Sn B) Curva granulométrica da fração metálica do teste 1.	91
Figura 5.14 - Frações metálicas obtidas nos testes 2, 3 e 4A, com temperaturas variando entre 1773-1573 K e no qual foi utilizado calcário como fluidificante.	93
Figura 5.15 - Blocos obtidos nas saídas dos testes 4A e 4B	93
Figura 5.16 - Influência da fluidificação com calcário na coalescência metálica a 1573 K	94
Figura 5.17 - Rendimento considerando a formação de botão metálico, volatilização e perda de Sn para a escória final entre 1573-1773 K com adição de 15% de calcário.	96
Figura 5.18 - Influência da variação de calcário a 1573K. A) na (%) SnO ₂ da fração não-magnética e (%) Sn da fração magnética. B) no rendimento, perda de Sn para fração não-magnética e volatilização de Sn.	98
Figura 5.19 - Sistema de exaustão adaptado, lã de vidro e manga utilizada.	99
Figura 5.20 - Diagrama de Ellingham considerando os principais componentes do concentrado de Sn.	100

Figura 5.21 - Influência de adição de ZrO_2 na viscosidade da fase oxidada conforme diferentes modelos.	101
Figura 5.22 - Influência de adição de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 na viscosidade da fase oxidada considerando modelo de basicidade ótica modificada.	102
Figura 5.23 - Influência de adição de Al_2O_3 na viscosidade da fase oxidada considerando diferentes modelos.....	103
Figura 5.24 - Posicionamento das escórias/frações não-magnéticas dos testes 1-6 no ternário $CaO.SiO_2.ZrO_2$	107
Figura 5.25 - Influência de 6% de Al_2O_3 na fase totalmente fluida do ternário $CaO.SiO_2.ZrO_2$ a 1773 K.	108
Figura 5.26 - Influência de 15% de Al_2O_3 na fase totalmente fluida do ternário $CaO.SiO_2.ZrO_2$ a 1773 K.	110
Figura 5.27 - Efeito da diluição da composição ternária da fase oxidada com 15% SiO_2 e 15% CaO no ternário $CaO.SiO_2.ZrO_2$ a 1773 K.....	111
Figura 5.28 - Efeito da diluição da fase oxidada de Sn em 15% SiO_2 na viscosidade conforme modelos de Urbain e basicidade ótica.	112
Figura 5.29 - Efeito da diluição da fase oxidada em 15% CaO na viscosidade conforme modelos de Urbain e basicidade ótica.....	112
Figura 5.30 - Influência de 15% de FeO na fase totalmente fluida de um ternário $CaO.SiO_2.ZrO_2$ a 1773 K.	113
Figura 5.31 - Influência de 30% de FeO na fase totalmente fluida de um ternário $CaO.SiO_2.ZrO_2$ a 1773 K.	114
Figura 5.32 - Efeito da diluição da fase oxidada de Sn em 15% FeO na viscosidade conforme modelos de Urbain, Riboud, basicidade ótica e Iida.	115
Figura 5.33 - Perda de Sn na forma de SnO na escória em função do teor de Fe no metal. ..	117

Figura 5.34 - Tempo estimado para precipitação das partículas metálicas considerando-se diferentes granulometrias, temperaturas e o efeito de fluidificantes.	119
Figura 5.35 - Distribuição de Sn nas saídas do teste EAF1	121
Figura 5.36 - Parte da escória final do teste EAF1.....	121
Figura 5.37 - Vazamento de metal/escória em uma corrida do teste EAF2.....	122
Figura 5.38 - Medidas de temperaturas de vazamento do teste EAF2.....	123
Figura 5.39 - Influência da fluidificação com carepa na coalescência metálica a 1573 K. ..	125
Figura 5.40 - Influência da variação de carepa A) no (%) Sn da fração metálica e (%) SnO ₂ da fração não-magnética B) na volatilização de Sn, perda de Sn para a fração não-magnética e rendimento de Sn a 1573K.....	126
Figura 5.41 - A) Fração metálica do teste 8B. B) Comparação entre curvas de aquecimento dos testes 8A e 8B.	127
Figura 5.42 - Comparativo entre curvas granulométricas dos testes 7, 8A e 8B.	128
Figura 5.43 - Influência da fluidificação com calcário e carepa na coalescência metálica a 1573 K.....	130
Figura 5.44 - Influência de adição fixa de calcário e variação de carepa A) no (%) Sn da fração metálica e (%) SnO ₂ da fração não-magnética. B) na volatilização, na perda para fração não-magnética e no rendimento de Sn a 1573K.....	131
Figura 5.45 - Influência da fluidificação com calcário e carepa na coalescência metálica a 1473 K.....	133
Figura 5.46 - Influência de adição fixa de calcário e variação de carepa A) no (%) Sn da fração metálica e (%) SnO ₂ da fração não-magnética. B) na volatilização, na perda para fração não-magnética e no rendimento de Sn a 1473K.....	134
Figura 5.47 - Influência da temperatura na coalescência metálica considerando-se uma adição fixa de 15% calcário e 10% carepa.	136

Figura 5.48 - Influência da temperatura considerando uma adição de 15% calcário e 10% de carepa A) na (%) Sn da fração metálica e (%) SnO ₂ da fração não-magnética B) na volatilização, na perda para fração não-magnética e no rendimento de Sn.....	137
Figura 5.49 - Influência de adição fixa de calcário e variação de carepa A) na volatilização, perda para a fração não-magnética e rendimento de Sn a 1573K. B) no (%) Sn do botão metálico e (%) SnO ₂ da fração não-magnética	139
Figura 5.50 - Fase mista, escória final e fração metálica extraídas do teste 19.	142
Figura 5.51 - Botões metálicos obtidos nos testes 20-22.	144
Figura 5.52 - Influência de adição fixa de calcário e carbono para redução de FeO, além de variação de carepa A) no (%) Sn do botão metálico e (%) SnO ₂ da fração não-magnética/fase mista. B) na volatilização, perda para escória/fase mista e rendimento de Sn.....	145
Figura 5.53 - Presença de fase mista no teste 24.....	146
Figura 5.54 - Fotografias tiradas durante os ensaios de amolecimento e fusão considerando diferentes temperaturas	149
Figura A.1 - A) Lixiviação B) Ataque ácido.....	167
Figura A.2 - Arranjo experimental utilizado na redução	168
Figura A.3 - Arranjo experimental utilizado na titulação	169
Figura B.1 - Cadinhos de alta alumina com projeção metal/escória nas bordas, sendo que em um deles ocorreu projeção.....	171
Figura B.2 - Formação de botão metálicos nos testes D0120 e D0220.	172
Figura B.3 - A) Desgaste na linha de escória B) Cadinho quebrado durante o processo de remoção da massa fundida.	173
Figura C.1 - Diagrama SnO-FeO	176
Figura C.2- Relação do modelo e valores calculados de $RT \ln(\gamma_{FeOliq})$	178
Figura C.3 - Atividade dos componentes da escória FeO-SnO.....	179

Figura C.4 - Diagramas de fases Fe-Sn.....	180
Figura E.1 - Influência de adição de MgO na viscosidade da fase oxidada considerando os modelos de Riboud e basicidade ótica	185
Figura E.2 - Influência de adição de TiO ₂ na viscosidade considerando os modelos de Riboud e Urbain.	185
Figura F.1 - Compilação da influência de diferentes fatores na coalescência metálica.....	186
Figura F.2 - Botões metálicos extraídos dos testes 17A e 18 realizados a 1573 K com 15% calcário e 20% de carepa.	187
Figura F.3 - A) Botão metálico obtido no teste 17B B) comparativo das curvas de aquecimento entre testes 17A e 17B.....	188

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Exemplos de composições de cassiterita.	10
Tabela 3.2 - Exemplos de composições de escórias e faixas de composições a partir de fontes da literatura.....	28
Tabela 3.3 - Divisão dos componentes da escória em grupos.....	30
Tabela 3.4 - Valores de basicidade ótica para diferentes constituintes da escória.....	42
Tabela 3.5 - Classificação de diferentes óxidos conforme diferentes modelos de viscosidade.	43
Tabela 4.1 - Leitões utilizados nos experimentos pirometalúrgicos em forno de resistência de carbono	65
Tabela 4.2 - Leito utilizado nos testes realizados no EAF	72
Tabela 5.1 - Composição da fase metálica oclusa.....	76
Tabela 5.2 - Composição da matriz vítrea da escória primária.....	76
Tabela 5.3 - Composição dos insumos utilizados	78
Tabela 5.4 - Composição do concentrado	78
Tabela 5.5 - Análise em triplicata	78
Tabela 5.6 - Média das análises realizadas em grãos nas principais fases identificadas.	83
Tabela 5.7 - Quantificação dos elementos.	87
Tabela 5.8 - Análise Granuloquímica	88
Tabela 5.9 - Análises das frações ferrosas e não ferrosas	89
Tabela 5.10 - Análise química da fração metálica do teste 1	90
Tabela 5.11 - Análise da fração não-magnética do teste 1	92

Tabela 5.12 - Análise química da fração metálica dos testes 1-6	95
Tabela 5.13 - Análise química das escórias finais e frações não-magnéticas dos testes 1-6 ...	96
Tabela 5.14 - Pó de filtro depositado na lâ de vidro.	99
Tabela 5.15 - Temperaturas de fusão e percentagem de fase líquida das escórias geradas ...	104
Tabela 5.16 - Composição da fase líquida das escórias geradas	105
Tabela 5.17 - Composição da fase solida das escórias geradas	106
Tabela 5.18 - Composição das frações não-magnéticas dos testes 7-8	128
Tabela 5.19 - Composição das frações metálicas dos testes 7-8	129
Tabela 5.20 - Composição das frações metálicas dos testes 9-11	132
Tabela 5.21 - Composição das frações não-magnéticas dos testes 9-11	132
Tabela 5.22 - Composição das frações não-magnéticas dos testes 13-15	135
Tabela 5.23 - Composição das frações metálicas dos testes 13-15	135
Tabela 5.24 - Composição das frações não-magnéticas dos testes 9,12 e 13	138
Tabela 5.25 – Composição das frações metálicas dos testes 9,12 e 13	138
Tabela 5.26 - Composição dos botões metálicos dos testes 16-18	141
Tabela 5.27 - Composição das escórias finais dos testes 16-18	141
Tabela 5.28 - Análises da fase mista e escória final do teste 19	143
Tabela 5.29 - Análise da fração metálica do teste 19	143
Tabela 5.30 - Análises dos botões metálicos encontrados nos testes 20-24	146
Tabela 5.31 - Análise das fases mistas metal/escória encontradas nos testes 20-24	147
Tabela 5.32 - Análise das escórias finais encontradas nos testes 20-24	147

Tabela 5.33 - Temperaturas de fusão de algumas frações não-magnéticas/escórias finais determinadas com uso de forno de amolecimento e fusão.	148
Tabela A.1 - Comparativo entre análises realizadas	170
Tabela C.1 - Equações de ΔG^0 conforme diferentes fontes.	174
Tabela C.2 - Entalpia de fusão e temperatura de fusão do FeO.	177

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

EAF - Forno a arco elétrico

MEV - Microscópio eletrônico de Varredura

MQE - Microscopia Quantitativa Eletrônica

ITA - *International Tin Association*

CRIRSCO - *Committee for Mineral Reserves International Reporting*

ITSCI - *ITRI Tin Supply Chain Initiative*

RMI - *Responsible Minerals Initiative*

BO - *Bridging Oxygen*

NBO - *Non-Bridging Oxygen*

TIMA - *Tescan Integrated Mineral Analyzer*

FEG - *Field Emission Gun*

EDXRF - *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*

EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*

BSE - *Backscattered electrons*

NR- Não reportado

ΔG° - Energia livre de Gibbs no estado padrão

$\Delta H_x^{fusão}$ - Entalpia de fusão do componente x

J - Joule

μ_x - Potencial químico do componente x

γ_x - Coeficiente de atividade do componente x

a_x - Atividade do componente x

$T_x^{fusão}$ - Temperatura de fusão do componente x

IFES - Instituto Federal do Espírito Santo

UFOP - Universidade Federal de Ouro Preto

eq. - Equação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO	5
3.1 Estanho.....	5
3.2 Minério de Sn.....	6
3.2.1 Distribuição e características.....	6
3.2.2 Processamento de minérios e de rejeitos.....	9
3.2.3 Riscos da cadeia de suprimentos.....	12
3.3 Produção de Sn.....	13
3.3.1 Volatilização de Sn.....	20
3.3.2 Recuperação de Sn a partir de subprodutos	23
3.4 Escórias de Sn	26
3.4.1 Composição das escórias de Sn.....	26
3.4.2 Estrutura das escórias de Sn	29
3.4.3 Viscosidade de escórias de Sn.....	33
3.4.4 Temperatura de fusão de escórias de Sn	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 Materiais.....	49
4.2 Amostragem e preparação das amostras	51
4.3 Caracterização dos materiais.....	53
4.3.1 Titulação iodométrica.....	54
4.3.2 Fluorescência de raios-x.....	57
4.3.3 Microanálise e sistema automático de análise mineral	60
4.3.4 Análise granuloquímica.....	62
4.4 Separação magnética do concentrado	62
4.5 Ensaio pirometalúrgico em forno de resistência e leitões utilizados	62
4.6 Estudos teóricos para otimização das condições de processamento	68
4.7 Testes em EAF e medições de temperatura de vazamento de metal e escória	71
4.8 Determinação de temperatura de fusão com uso de forno de amolecimento e fusão	73
5 RESULTADOS e DISCUSSÃO	75
5.1 Caracterização das escórias de Sn.....	75

5.2	Caracterização do concentrado de Sn e dos insumos.....	77
5.2.1	Caracterização dos insumos utilizados.....	77
5.2.2	Análise do concentrado por EDXRF e titulação iodométrica	78
5.2.3	Microanálise do concentrado	78
5.2.4	Identificação e quantificação das fases/elementos presentes no concentrado....	83
5.2.5	Análise granulométrica do concentrado	87
5.3	Avaliação preliminar de separação magnética do concentrado	88
5.4	Experimentos preliminares em forno de resistência de carbono.....	89
5.5	Estudos teóricos para otimização das condições de processamento	99
5.5.1	Avaliação da estabilidade de formação dos principais componentes do concentrado	99
5.5.2	Viscosidade da fase oxidada do concentrado	101
5.5.3	Cálculo de temperatura de fusão de escórias e determinação das fases líquidas e sólidas.	104
5.5.4	Efeito da adição de fluidificantes na fase totalmente fluida e viscosidade da fase oxidada.....	109
5.5.5	Termodinâmica do sistema FeO-SnO/Sn-Fe.....	116
5.5.6	Tempo de precipitação das partículas metálicas conforme Lei de Stokes	118
5.6	Resultados dos testes em EAF e medições de temperatura de vazamento de metal e escória	120
5.7	Primeira estratégia de otimização: temperaturas mais baixas de processamento	124
5.8	Segunda estratégia de otimização: temperaturas mais altas de processamento	142
5.9	Determinação de temperaturas de fusão de escórias com uso de forno de amolecimento e fusão.....	147
6	CONCLUSÕES	150
7	TRABALHOS FUTUROS	152
8	REFERÊNCIAS	154
9	PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS AO TRABALHO.	162
	APÊNDICE A – Informações adicionais acerca da titulação iodométrica para Sn.....	166
	APÊNDICE B – Desenvolvimento do arranjo experimental dos testes em forno de resistência de carbono	171
	APÊNDICE C – Modelamento termodinâmico do sistema Fe-Sn/FeO-SnO	174
	APÊNDICE D – Dados adicionais da análise utilizando o sistema TIMA-MIRA	183
	APÊNDICE E – Resultados adicionais sobre a aplicação dos modelos de viscosidade .	185

APÊNDICE F – Resultados adicionais sobre as estratégias de otimização 186

1 INTRODUÇÃO

Sn é um elemento de significativa relevância para a indústria, possui alto valor agregado (LME, 2023) e é utilizado em diversas aplicações, como soldas, folhas de flandres, ligas de cobre, produtos químicos, componentes automotivos, dentre outros (INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION, 2020a). Além disso, demonstra potencial para uso em novas tecnologias, como no caso de baterias de lítio-íon (WANG *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2019) e novos tipos de células solares (XIAO *et al.*, 2020).

Cassiterita é o único minério relevante de Sn (WRIGHT, 1982; MAIA *et al.*, 2019) e possui riscos ambientais relacionados com sua extração, como erosão de solo, geração e descarte inadequado de rejeitos, dentre outros (MAIA *et al.*, 2019). Ainda, esse mineral é classificado como crítico por alguns países. Essa classificação, em geral, é relacionada com sua alta relevância econômica e com os riscos presentes em sua cadeia de suprimentos (INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION, 2020b); dentre eles, destacam-se abusos aos direitos humanos e financiamento de conflitos armados em determinadas regiões do planeta. Por isso, esse é considerado por regulações como um mineral de conflito (EUROPEAN COMMISSION, 2021; OECD, 2016; PARLAMENTO EUROPEU E O CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA, 2017; RESPONSIBLE MINERALS INITIATIVE, 2022). Em função de maior necessidade de controle dessa cadeia, certos riscos identificados podem levar à restrição da disponibilidade de matérias-primas, por meio da necessidade de suspensão ou terminação de relações com determinados fornecedores (OECD, 2016).

Infere-se que, ao se recuperar Sn de fontes secundárias, pode-se minimizar riscos ambientais, sociais e de suprimentos associados à cassiterita. Nesse contexto, Garcia (2009) e Clemente *et al.* (2017) estudaram escórias brasileiras, que são fontes secundárias, e encontraram valores acima de 15% de ZrO₂ após seu reprocessamento. Ainda, verificaram teores relevantes de SnO₂ na saída do processo, revelando potencial de recuperação desse elemento. Levantou-se então a hipótese de que alguns óxidos da escória, em especial ZrO₂, possam influenciar suas propriedades termodinâmicas, afetando o rendimento de Sn. Além desse óxido, reporta-se também na literatura composições diversas para escórias de Sn, revelando sua alta complexidade, com níveis variados de Nb₂O₅, Al₂O₃, Ta₂O₅, TiO₂, dentre outros componentes

(BROCCHI *et al.*, 2013; CLEMENTE *et al.*, 2017; LÓPEZ *et al.*, 2018; WRIGHT, 1982; ZULHAN; RYANTA, 2018).

Com base no exposto, buscou-se neste trabalho desenvolver um novo método para recuperar Sn a partir de escórias complexas contendo teor relevante de ZrO_2 . Para isto, as escórias de Sn disponíveis para esse trabalho foram processadas em circuito de beneficiamento mineral e o concentrado gerado foi caracterizado com propósito de compreender as fases e distribuição dos elementos presentes. Então, ensaios de fusão preliminares foram conduzidos em forno de resistência de carbono, estudos termodinâmicos foram elaborados e testes em EAF também foram realizados. Com base nesses resultados, explicou-se a origem da presença de fase metálica nessas escórias e foram feitas proposições de otimização do processo.

Para isso, diversos testes em forno de resistência de carbono foram realizados conforme duas estratégias de otimização. A temperatura foi variada entre 1773-1473 K e calcário calcítico e carepa de laminação foram adicionados como fluidificantes, assim como carbono como redutor. Parâmetros como a recuperação de Sn na forma de botão metálico, assim como a coalescência das partículas, foram avaliados. Ainda, foi utilizado de separação magnética para recuperação de partículas metálicas das escórias finais do processo.

O presente trabalho justifica-se principalmente pela necessidade de otimização da recuperação de Sn de fontes secundárias, minimizando os riscos citados. Considerando que Garcia (2009) e Buch *et al.* (2018) reportaram estoques de escórias de Sn no Brasil com alto teor de ZrO_2 , o desenvolvimento de um novo processo poderia auxiliar a prover mais Sn ao mercado sem a necessidade de mineração adicional de cassiterita. Essa abordagem coincide com o reportado por Li *et al.* (2021), que informam que a recuperação de Sn a partir de fontes secundárias é uma importante forma de estender a vida dos recursos primários.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver nova rota metalúrgica para recuperação de Sn a partir de escórias complexas contendo altos teores de ZrO_2 . Essas escórias se encontram presentes em território brasileiro (em estados como Rondônia e São Paulo) em quantidades significativas e poderiam ser usadas como fonte secundária desse elemento. Então, seria possível prover mais liga de Sn ao mercado, sem incorrer em riscos normalmente relacionados com a mineração de cassiterita.

2.2 Objetivos Específicos

- Aprofundar conhecimento teórico sobre o metal Sn, seu minério, sua produção e sua escória.
- Caracterizar fisicamente e quimicamente o concentrado obtido a partir de escória por meio de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRF), titulação iodométrica para Sn, microanálise, mineralogia quantitativa eletrônica e análise granulométrica.
- Avaliar a separação magnética do concentrado antes do reprocessamento metalúrgico.
- Realizar identificação e segregação das fases metálicas e oxidadas do concentrado.
- Avaliar a recuperação de Sn com uso de calcário como fluidificante.
- Analisar a estabilidade da formação dos principais óxidos do concentrado; compreender a influência destes em sua viscosidade; calcular a temperatura de fusão das escórias dos testes preliminares, estimar o percentual de fases líquidas, suas composições, assim como aquelas das fases sólidas; traçar diagramas de fase para reforçar as inferências anteriores; avaliar o efeito da adição dos fluidificantes CaO, SiO_2 e FeO; buscar melhor compreensão sobre o sistema FeO-SnO/Sn-Fe;
- Calcular o tempo de precipitação das partículas metálicas a partir da fase oxidada.
- Realizar balanço de massa de processamento de Sn em EAF, assim como medições de temperatura de vazamento de escória/metálico, de forma a reforçar conclusões dos estudos

termodinâmicos e auxiliar na explicação da origem da fase metálicas nas escórias estudadas.

- Avaliar a primeira estratégia de otimização incluindo: quantificar a influência de adições de calcário e carepa na coalescência das partículas metálicas e recuperação de Sn na forma de fração magnética entre 1573-1473 K; determinar o rendimento de Sn obtido como botão metálico a 1573 K considerando as mesmas adições.
- Analisar a segunda estratégia de otimização a 1773K incluindo: simular o processo de recirculação de concentrado com uso de carbono como redutor; reduzir o FeO que foi adicionado, de forma a promover maior geração de fase metálica com consequente favorecimento de sua coalescência e precipitação no fundo do cadinho.
- Realizar experimentos preliminares de forma a buscar determinação de valores experimentais para as temperaturas de fusão das frações não-magnéticas/escórias finais obtidas nos experimentos pirometalúrgicos.

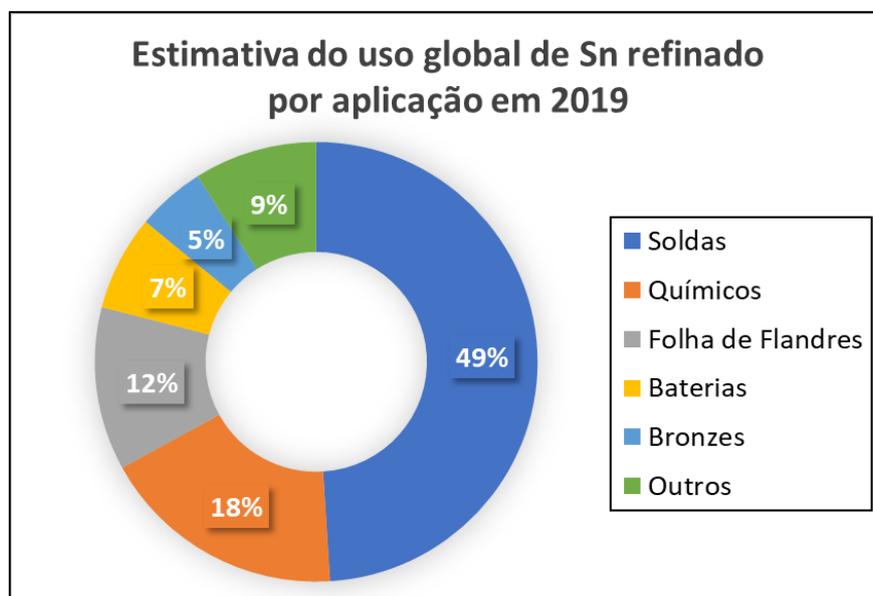
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Estanho

Sn é um metal de baixo ponto de fusão (232 °C), prateado e macio (WRIGHT, 1982). Ele se destaca pela não toxicidade, o que reflete sua aplicação para estocagem de alimentos, e possui alta pressão de vapor, reforçando a necessidade de controle de processos produtivos para evitar sua volatilização (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

Sua utilização remonta a 4000 a.C, tendo sido utilizado principalmente em bronzes. Já o Sn puro, foi primeiramente produzido na China e Japão próximo a 1800 a.C. Ainda, esse metal, seja puro ou na forma de ligas, auxiliou no desenvolvimento de regiões como a África, China, Europa, Índia, dentre outros (GRAF, 2000). Atualmente, Sn tem seu escopo de utilização ampliado, como mostrado na Figura 3.1. Segundo a International Tin Association (2020c), cerca de 359 mil toneladas de Sn refinados foram produzidos em 2019.

Figura 3.1 - Uso global de Sn por aplicação.



Fonte: adaptado de International Tin Association (2020c).

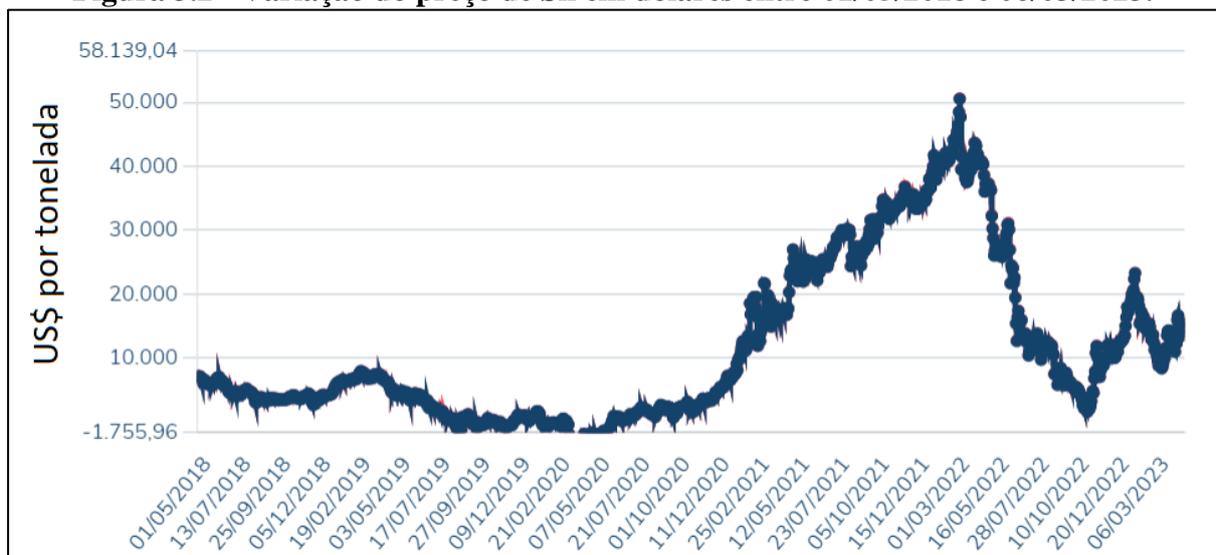
Nota-se ampla utilização de Sn no setor de soldas, tendo esse sido impulsionado pelo aumento da demanda gerada pela educação a distância e trabalho remoto. Ainda, há potencial de crescimento devido ao uso em veículos elétricos e na implantação de redes 5G. Em seguida, vê-se utilização expressiva desse metal no setor de químicos, sendo aplicado principalmente

em estabilizadores de PVC e catalizadores de polímeros. No setor alimentício, utiliza-se Sn na forma de folha de flandres, em especial em comidas e bebidas enlatadas. Esse metal também é usado em baterias chumbo-ácido. Por fim, destaca-se seu uso em ligas de cobre, incluindo o bronze (INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION, 2020a, 2020c).

Sn tem sido alvo de diversas pesquisas, como, por exemplo, para novos tipos de baterias, células solares, materiais termoelétricos, catalizadores, dentre outros (INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION, 2020c). Dentre trabalhos mais recentes, constam aqueles de Xu *et al.* (2019) e Wang *et al.* (2020), que buscam otimizar a utilização de Sn em baterias de lítio-íon, ou o trabalho de Xiao *et al.* (2020), que visa aprimoramento de células solares de perovskita.

Ainda, Sn possui alto valor agregado, o que reforça sua importância econômica (LME, 2023), como ilustrado na Figura 3.2. Levando-se em conta esse fator, ele é considerado um material crítico pelos governos dos Estados Unidos e da China, e encontra-se no limiar da definição com relação à União Europeia (INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION, 2020b).

Figura 3.2 - Variação do preço de Sn em dólares entre 01/05/2018 e 06/03/2023.



Fonte: adaptado de LME (2023).

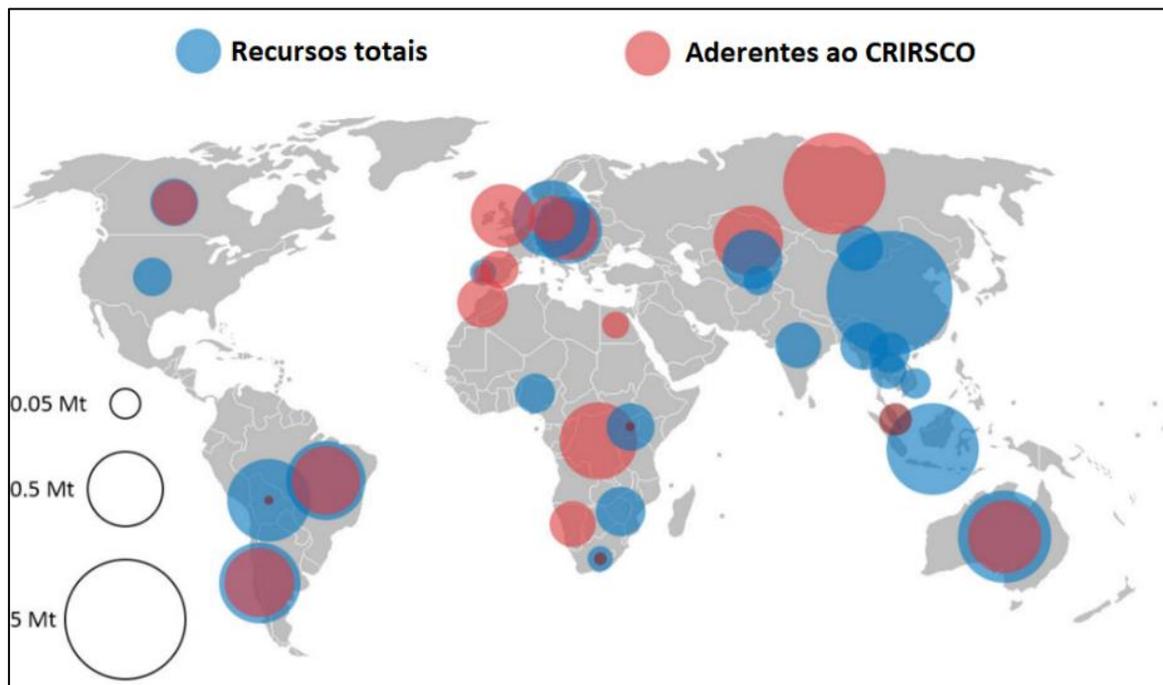
3.2 Minério de Sn

3.2.1 Distribuição e características

A concentração de Sn na crosta terrestre é relativamente pequena e comparável a elementos como cério e ítrio. Além disso, sua ocorrência é geralmente centrada em poucos lugares do

globo (GRAF, 2000). Segundo a International Tin Association (2020b), os maiores recursos de Sn se encontram na China, Rússia, Austrália, Indonésia e Bolívia. Na Figura 3.3, mostra-se a distribuição desses recursos compilados pela *International Tin Association* (ITA), no qual dados de países que aderem ao *Committee for Mineral Reserves International Reporting* (CRIRSCO) são tidos como mais confiáveis. Nota-se que o Brasil também possui recursos significativos.

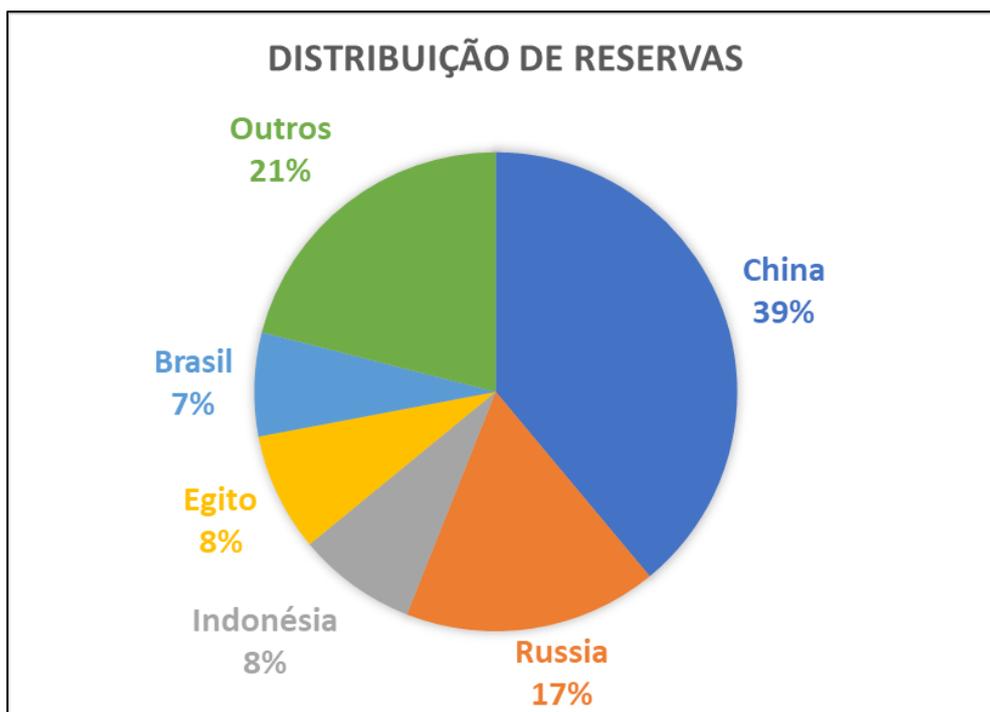
Figura 3.3 - Distribuição dos recursos ao redor do mundo.



Fonte: adaptado de International Tin Association (2020b).

Vale destacar que existe uma diferença entre recursos e reservas. O recurso se refere ao material que pode ser considerado como economicamente viável em algum ponto do tempo, ou seja, depende de fatores como o preço do metal para viabilizar sua extração. Já a reserva se refere ao depósito que é viável quando essa informação é reportada. Nesse contexto, o Brasil, segundo dados mais recentes disponíveis, possui a quinta maior reserva, estando atrás de China, Rússia, Indonésia e Egito, como mostrado na Figura 3.4 (INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION, 2020b). As maiores reservas brasileiras se encontram na província do Mapuera, localizada no Amazonas, e na província estanífera de Rondônia (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2018).

Figura 3.4 – Distribuição das reservas de Sn.



Fonte: adaptado de International Tin Association (2020b).

O principal minério de Sn se denomina cassiterita, no qual Sn se encontra na forma de SnO₂. Os cristais são tetragonais, sua densidade varia entre 6,8 e 7,1 g/cm³ e até 79% de Sn pode ser encontrado nesse mineral. Este pode ser extraído de depósitos primários ou secundários, sendo esse último de maior relevância econômica (GRAF, 2000). A cassiterita pode conter contaminantes como Fe, Ti, Mn, Nb, Ta, etc. (GRAF, 2000; WRIGHT, 1982). Ainda, existe a possibilidade de o elemento contaminante estar dentro do retículo cristalino da cassiterita, ou na forma de um mineral associado (KÖCK; PASCHEN, 1989). Nesse contexto, Graf (2000) reporta que Columbita, minério que contém Nb e Ta, também pode estar associado à cassiterita.

Acerca da cassiterita brasileira, Mantell (1963) informou que minérios provenientes de Rondônia possuíam à época alto teor de Fe e baixo teor de Sn (cerca de 40%). O autor também reportou a presença de minérios de Ta e Nb em cassiteritas provenientes de outras regiões, como as de São João Del Rei-MG. Já Filho e Price (1986) verificaram minério mais rico em Rondônia (60-70% de Sn) e a presença de ZrO₂ e TiO₂ em cassiteritas provenientes do Amazonas. Em estudo mais recente, Santos (2018) informou a presença de óxidos de Ta, Nb, Ti e Zr nos minérios de Sn da região de Rondônia. Dessa forma, considerando os autores citados, pode-se inferir heterogeneidade na composição da cassiterita brasileira, com possível presença de

óxidos refratários. Para o presente trabalho, é relevante o fato de que esses contaminantes, caso não sejam reduzidos, podem se concentrar na escória, influenciando aspectos como temperatura de fusão e viscosidade.

3.2.2 Processamento de minérios e de rejeitos

O processamento de cassiterita é complexo devido ao seu comportamento similar ao dos minerais que podem ocorrer em conjunto. Ainda, cada tipo de depósito, seja primário ou secundário, possui suas próprias características, que acabam por influenciar no beneficiamento mineral. Por exemplo, depósitos primários são explorados em minas subterrâneas, que podem chegar a até 1000m de profundidade, requerendo técnicas específicas para operação. Já depósitos de aluvião, que são secundários, podem ser explorados por meio de dragas, escavadeiras e equipamentos similares (GRAF, 2000). Estes depósitos podem também ser explorados por meio de ferramentas muito simples, propiciando a mineração artesanal ou garimpo (INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION, 2021a). Maia *et al.* (2019) reporta este tipo de processamento de cassiterita na Indonésia, sob condições precárias e com uso de rifles, mesas vibratórias a seco, dentre outros. Ademais, Buch *et al.* (2018) relata o uso de jigues, desmonte hidráulico e mesas vibratórias em garimpos na região de Rondônia.

De forma geral, os métodos mais utilizados para concentração mineral são a cominuição em múltiplos estágios do minério, visando sua liberação, seguida de métodos gravimétricos com uso de jigues e mesas. A flotação também é uma opção, nesse caso para minérios com granulometria menor que 100 μm . Além disso, pode-se utilizar de separadora magnética, peneiras, hidrociclones e até mesmo canhões de água para desmonte hidráulico, a depender do caso (GRAF, 2000). Segundo Wright (1982), separação em meio denso, espirais, dentre outros métodos, também podem ser empregados.

Como produto do processo de concentração, obtém-se a cassiterita. A Tabela 3.1 traz exemplos de composição de cassiterita conforme diferentes autores, na qual se nota heterogeneidade de resultados. Vale destacar que em diversos casos há presença de elementos de difícil redução, como Zr, Nb e Ta, e que, portanto, podem tender a permanecer na escória.

Tabela 3.1 - Exemplos de composições de cassiterita.

Fonte	Filho e Price (1986)	Graf (2000)	Mutombo (2018)	Zhang <i>et al.</i> (2019)
Observação	Exemplo de composição dada pelo autor para cassiterita do Amazonas	Faixa de composição de cassiteritas denominadas complexas pelo autor	Cassiterita congoleza contendo Ta e Nb	Exemplo de cassiterita de origem não reportada pelo autor
SnO ₂ (%)	68,10	7,10-76,17	76,01	54,5
SiO ₂ (%)	NR ¹	NR ¹	5,93	8,3
Al ₂ O ₃ (%)	NR ¹	NR ¹	3,19	2,2
P ₂ O ₅ (%)	NR ¹	NR ¹	0,82	NR ¹
CaO (%)	NR ¹	NR ¹	NR ¹	11,6
Fe ₂ O ₃ (%)	1,59	NR ¹	7,41	12,67
TiO ₂ (%)	0,18	NR ¹	1,33	NR ¹
(Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅) (%)	0,16+1,22	1-3	0,62+0,81	NR ¹
ZrO ₂ (%)	3,9	NR ¹	1,56	NR ¹
ThO ₂ (%)	NR ¹	NR ¹	NR ¹	NR ¹
MgO (%)	NR ¹	NR ¹	0,13	NR ¹
MnO (%)	NR ¹	NR ¹	0,35	NR ¹
WO ₃ (%)	NR ¹	0,1-5	NR ¹	NR ¹
Demais óxidos (calculado pelo balanço)	24,85	Mínimo de 15,83	1,84	10,73

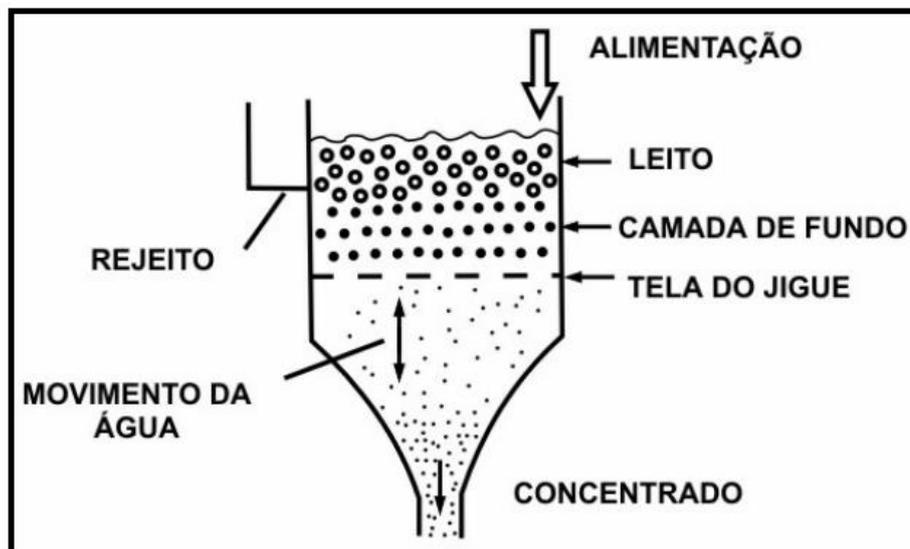
Fonte: o autor, compilado a partir de Filho e Price (1986), Graf (2000), Mutombo (2018) e Zhang *et al.* (2019).

¹NR- Não reportado

Como foi utilizado processo de Jigagem (além de britagem e moagem) para gerar as amostras de concentrado utilizadas nesse trabalho, optou-se por realizar breve detalhamento: a jigagem é um tratamento mineral complexo devido a variações hidrodinâmicas contínuas, características do processo. Esse consiste em um método gravítico no qual os diferentes minerais são separados em função de sua densidade. Para isso, uma corrente pulsante de água é utilizada, ocasionando uma dilatação do leito e permitindo a estratificação dos minerais presentes. Há, portanto, dois momentos: um de impulsão, que resulta em um leito dilatado, e outro de sucção, que novamente contrai o leito (DA LUZ *et al.*, 2010; GAUDIN, 1971).

Existem três mecanismos que influenciam na estratificação: sedimentação retardada, aceleração diferencial e consolidação intersticial. Os dois primeiros são responsáveis por alocar os grãos finos e leves na parte superior do jig, enquanto os grãos pesados e grossos ficam ao fundo desse. O terceiro mecanismo, que consiste na consolidação intersticial, é responsável por alocar partículas finas e pesadas ao fundo do leito e grossas e leves na parte superior. Com base nos mecanismos citados, deve-se então otimizar as condições de impulsão e sucção de forma a se obter uma estratificação adequada (DA LUZ *et al.*, 2010; GAUDIN, 1971). Na Figura 3.5 esquematiza-se um jig simplificado. Nota-se duas saídas de material, o concentrado, gerado na parte de baixo do jig, e o rejeito, na parte superior (DA LUZ *et al.*, 2010).

Figura 3.5 - Desenho esquemático de um jig.



Fonte: Da Luz *et al.* (2010).

Com relação ao processamento de cassiterita no Brasil, um dos jiges mais utilizados é o de diafragma do tipo Denver. Nesse tipo de jig, a tela é fixa conforme a Figura 3.5 e o

movimento vertical da água é originado em uma câmara adjacente àquela de trabalho. Essa movimentação é decorrente do trabalho de um excêntrico, promovendo como consequência a dilatação e fechamento do leito (DA LUZ *et al.*, 2010).

Outra técnica de processamento mineral utilizada foi a separação magnética. Da Luz *et al.* (2010) reportam que essa técnica é ambientalmente amigável e pode ser aplicada no beneficiamento mineral, em remoção de sucatas, na reciclagem de metais a partir de resíduos industriais, dentre outros. Os minerais fortemente atraídos pelo campo magnético gerado são os ferromagnéticos, sendo a magnetita um exemplo. Já aqueles atraídos mais fracamente são denominados paramagnéticos, como no caso da hematita. Por fim, há aqueles repelidos por esse campo, os diamagnéticos, como quartzo, calcita, fluorita, dentre outros minerais.

3.2.3 Riscos da cadeia de suprimentos

O minério de Sn, assim como outros como os de Ta, W e Au, são considerados minerais de conflito (EUROPEAN COMMISSION, 2021; OECD, 2016; PARLAMENTO EUROPEU E O CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA, 2017; RESPONSIBLE MINERALS INITIATIVE, 2021). De acordo com a União Europeia, isso significa que em regiões nas quais há instabilidade política, esse tipo de mineral pode estar associado a abusos de direitos humanos, corrupção, lavagem de dinheiro, dentre outros (EUROPEAN COMMISSION, 2021). Conforme reportado anteriormente, alguns tipos de depósito permitem fácil extração, como no caso do de aluvião, favorecendo o garimpo. Nesse contexto, a mineração artesanal recebe grande atenção, pois é susceptível a riscos adicionais como, por exemplo, o de garimpeiros serem obrigados por forças armadas não governamentais a venderem seus produtos para intermediários, pagamento de taxas ilegais, dentre outras questões (OECD, 2016).

Como consequência dos fatos citados, empresas que trabalham com esses minerais necessitam realizar diligência e ter maior controle de sua cadeia de suprimentos (OECD, 2016). Nesse sentido, organizações como *ITRI Tin Supply Chain Initiative* (ITSCI) e *Responsible Minerals Initiative* (RMI) têm incentivado as empresas a identificarem, avaliarem e mitigarem os riscos presentes na cadeia de suprimentos desses minerais (INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION, 2021b; RESPONSIBLE MINERALS INITIATIVE, 2020). Caso determinados riscos sejam identificados, ações para mitigação necessitam ser tomadas. Dentre essas pode ocorrer suspensão ou interrupção de relações com determinados fornecedores (OECD, 2016), o que

pode levar à restrição de matérias primas disponíveis para produção de Sn. Essa possível restrição reforça a importância da otimização dos recursos disponíveis.

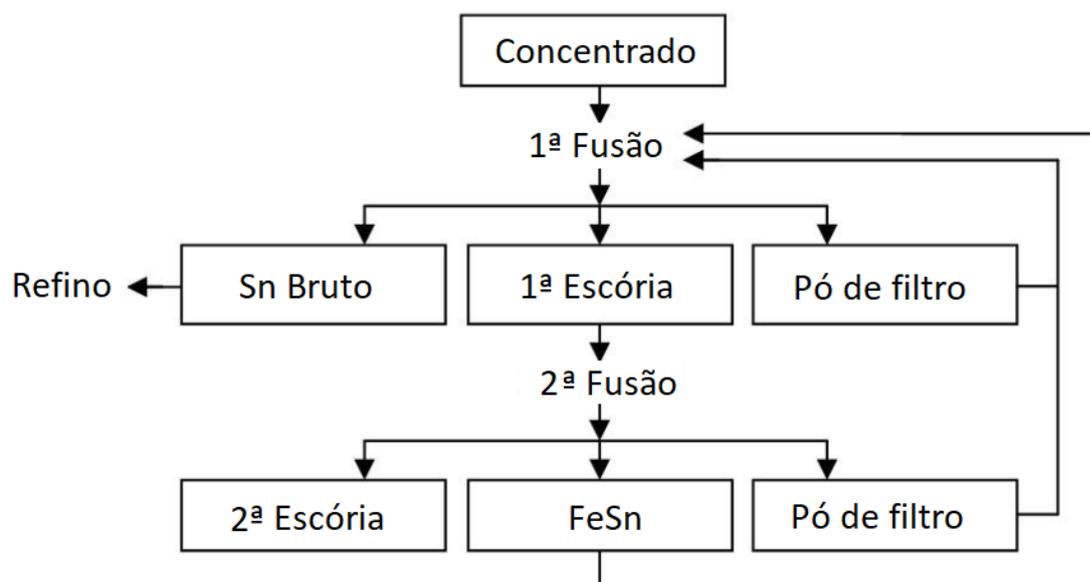
Em função das características da cadeia de produção de Sn e para melhor compreensão dos riscos presentes, optou-se por compilar e expandir as informações dessa sessão, que gerou uma publicação de nome “New Requirements And Opportunities For The Brazilian Tantalum And Tin Industry - An Approach Related To Conflict Minerals” (Clemente *et al.*, 2019a), que pode ser traduzido livremente por “Novos requisitos e oportunidades para a indústria brasileira de tântalo e Sn - uma abordagem relacionada com minerais de conflito”. Esse trabalho foi conduzido em parceria com a Universidade de Duisburg-Essen e mais informações constam na seção 9 - Publicações do autor relacionadas ao trabalho.

Adicionalmente aos riscos sociais e de suprimentos, há também riscos ambientais a serem destacados. Exemplos de riscos relacionados à mineração de cassiterita são a erosão do solo, geração desnecessária e descarga inadequada de rejeitos (MAIA *et al.*, 2019), uso de reagentes ambientalmente questionáveis para flotação (ANGADI *et al.*, 2015), dentre outros. Ainda, outro ponto relevante é que a mineração de cassiterita no Brasil pode ocorrer em regiões com a presença de unidades de conservação, como no estado de Rondônia, o que pode levar a impactos ambientais nessas áreas (RUDKE *et al.*, 2020).

3.3 Produção de Sn

De forma simplificada, o Sn é obtido a partir da redução do óxido SnO₂ presente na cassiterita. A redução ocorre geralmente entre temperaturas de 1423-1572 K e é realizada pela adição de redutores, que permitem a formação de CO_(g) (ENCINAS, 2015). Rankin (1986) cita ainda coque ou carvão como exemplos de redutores utilizados na metalurgia do Sn. Classicamente, aborda-se o processo de produção desse metal em duas etapas, que são ilustradas na Figura 3.6 (ENCINAS, 2015; GRAF, 2000; RANKIN, 1986; WRIGHT, 1982; ZULHAN; RYANTA, 2018).

Figura 3.6 - Fluxograma clássico da produção de Sn.



Fonte: adaptado de Wright (1982).

Na primeira etapa, o concentrado é processado juntamente com produtos intermediários para produção de Sn Bruto, pó de filtro e uma primeira escória (WRIGHT, 1982). Com relação à abordagem termodinâmica dessa etapa, tomou-se como exemplo aquela reportada por Encinas (2015), que é mostrada a seguir com considerações/contribuições relevantes de outros autores.

Conforme Encinas (2015), a equação (eq.) 3.1 representa a redução do $\text{SnO}_{2(s)}$ pelo $\text{CO}_{(g)}$. Os produtos formados são $\text{SnO}_{(s,l)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$. Então, ocorre a eq. 3.2, na qual o $\text{SnO}_{(s,l)}$ é reduzido por $\text{CO}_{(g)}$, com formação de $\text{Sn}_{(s,l)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$.



Essas reações podem ser combinadas, conforme eq. 3.3. Ainda, a energia livre padrão em função da temperatura para essas três reações é mostrada na Figura 3.7, na qual se nota que a eq. 3.3 é altamente favorecida pelo aumento de temperatura.

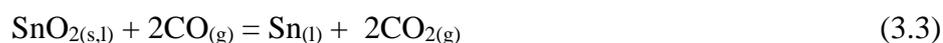
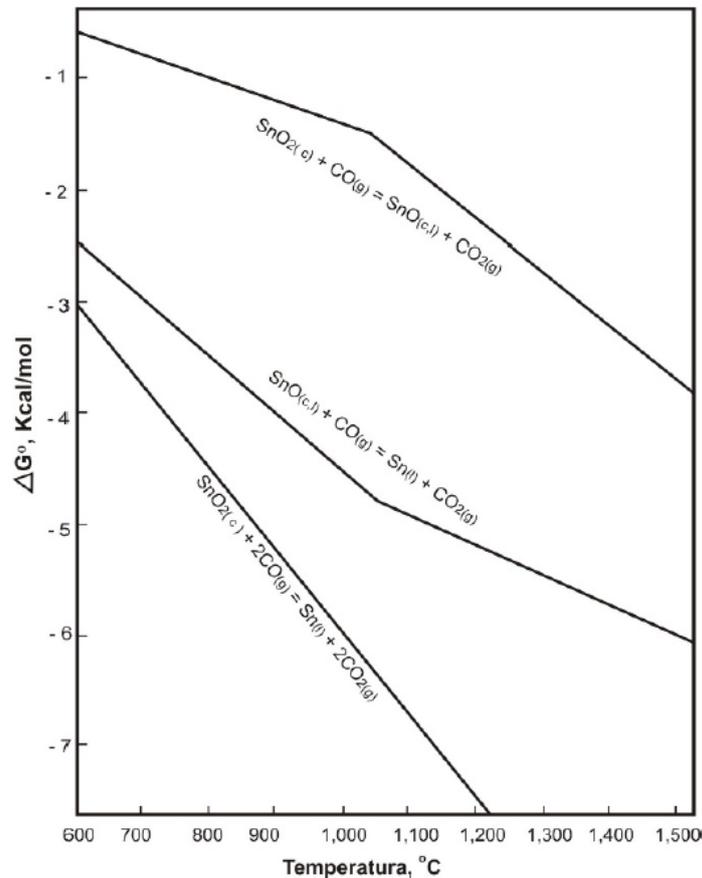


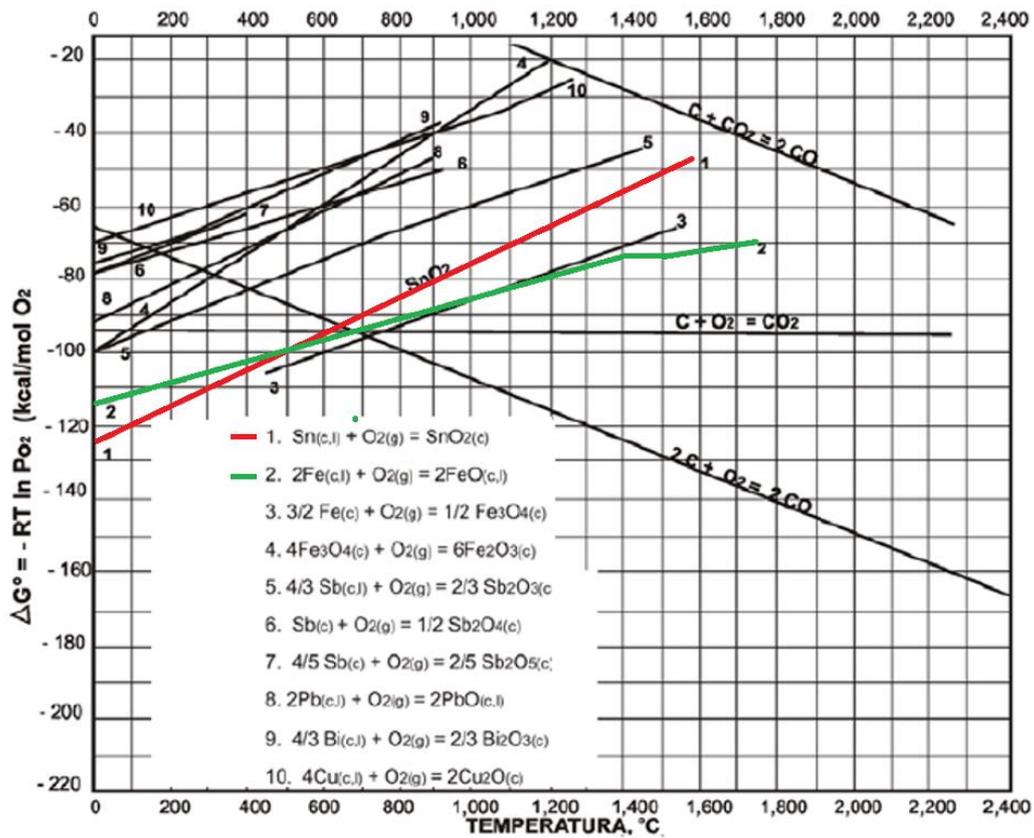
Figura 3.7 - Energia livre padrão das reações exposta nas equações 3.1, 3.2 e 3.3.



Fonte: Encinas (2015).

Além disso, como pode ser visto na Figura 3.8, tanto SnO_2 quanto FeO possuem potencial de redução próximos nas temperaturas de trabalho desse processo, sendo FeO ligeiramente mais estável. Dessa forma, a redução seletiva de Sn por carbono torna-se complexa. Ainda, há de se ressaltar que Fe é solúvel em Sn, de forma que há alguma contaminação de Fe no Sn Bruto, mesmo na primeira etapa do processo esquematizado na Figura 3.6 (GRAF, 2000). De acordo com Encinas (2015) e Rankin (1986), o Sn bruto pode conter até 2% de Fe. Já Wright (1982) reportou valor próximo a 1% de Fe. Visando-se então minimizar a contaminação de Fe na liga de Sn produzida, adiciona-se pouco carbono na primeira etapa (ENCINAS, 2015; RANKIN, 1986; WRIGHT, 1982). Como consequência, obtém-se uma primeira escória com teor relativamente alto de Sn (ENCINAS, 2015; GRAF, 2000; RANKIN, 1986; WRIGHT, 1982; ZULHAN e RYANTA, 2018). Por exemplo, Wright (1982) reporta porções aproximadamente iguais de óxidos de Sn e Fe nesse caso.

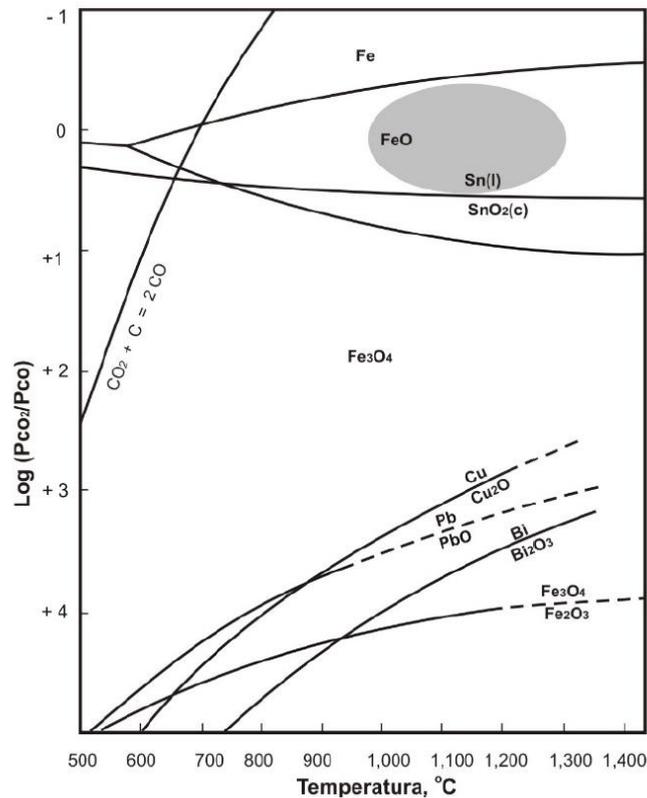
Figura 3.8 - Diagrama de Ellingham.



Fonte: adaptado de Encinas (2015).

Aprofundando o estudo sobre a redução do óxido de Sn e de Fe, Encinas (2015) considerou inicialmente a atividade do SnO₂ como sendo igual à unidade e elaborou o diagrama de estabilidade mostrado na Figura 3.9. Esse diagrama mostra a curva do Sn em equilíbrio com o concentrado de Sn (cassiterita) que entra no sistema de produção. Nota-se que, em tese, seria possível em condições de equilíbrio produzir Sn(l) e manter o Fe na forma de FeO na escória. Essa região é mostrada em cinza neste gráfico. Já em condições muito redutoras, há maior formação de Fe, contaminando a liga, o que justifica o uso de menor quantidade de redutor na primeira etapa do processo.

Figura 3.9 - Curva do Sn em equilíbrio com o concentrado que entra no sistema de produção.



Fonte: Encinas (2015).

Na segunda etapa apresentada na Figura 3.6, ocorre diluição da primeira escória com calcário e uma nova fusão (WRIGHT, 1982). Visando-se maior recuperação de Sn, a redução nessa etapa do processo é mais severa e, portanto, é adicionada quantidade suficiente de redutor para a redução do Sn e Fe presentes, havendo formação de liga FeSn (ENCINAS, 2015; RANKIN, 1986; WRIGHT, 1982). Conforme Wright (1982), essa liga possui quantidades aproximadamente iguais de Fe e Sn. Já Encinas (2015) reporta que ela possui cerca de 80% de Sn e 20% de Fe. Com base nessas divergências, pode-se inferir que a composição da liga formada depende da quantidade de Fe presente na cassiterita, assim como condições de processamento. Os demais produtos dessa etapa são pó de filtro e uma segunda escória, teoricamente já pobre em Sn (ENCINAS, 2015; GRAF, 2000; WRIGHT, 1982).

Com relação à termodinâmica da redução de Sn a partir de escórias, como no caso da segunda etapa, deve-se levar em consideração tanto a redução do óxido de Sn quanto do de Fe. Encinas (2015) reporta a eq. 3.4 para redução do SnO_(l), cujo valor de ΔG° é apresentado na eq. 3.5.



$$\Delta G^\circ = -4924,57 - 11,34 T \text{ (J/mol)} \quad (3.5)$$

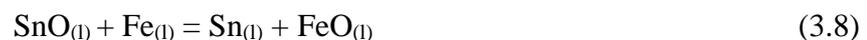
Vale ressaltar que o SnO se encontra em escórias silicatadas na forma de 2SnO.SiO₂ e possui alta atividade mesmo sob a presença de CaO, proveniente da adição de calcário. Entretanto, o processo de redução em sua primeira etapa leva a aumento do teor de FeO na escória, acarretando diminuição da atividade do SnO. Dessa forma, na segunda etapa ambos tendem a ser reduzidos simultaneamente, formando a liga FeSn (GRAF, 2000).

A redução de FeO_(l) conforme Encinas (2015), é exemplificada pela eq. 3.6, cujo valor de ΔG° é apresentado na eq. 3.7. Esta é também exotérmica e vale ressaltar que, diferentemente da primeira aproximação realizada por Encinas (2015), as atividades de SnO_(l) e FeO_(l) não devem ser assumidas como unitárias, aumentando a complexidade de cálculos termodinâmicos para a previsão do processo.



$$\Delta G^\circ = -51149,40 + 42,13T \text{ (J/mol)} \quad (3.7)$$

Considerando-se a formação de FeSn dentro do forno, outra eq. de interesse é a 3.8, que rege a distribuição de Fe e Sn entre as fases presentes (DAVEY; FLOSSBACH, 1972; GRAF, 2000; RANKIN, 1986; WRIGHT, 1982). Nota-se que a redução do SnO_(l) é favorecida pela presença de Fe_(l), vindo esse metal a atuar como redutor no processo e aumentando a remoção de Sn das escórias. Seu ΔG° consta na eq. 3.9, conforme Encinas (2015), enquanto sua constante de equilíbrio K pode ser expressa por meio da eq. 3.10. De posse de informações como a constante de equilíbrio em função da temperatura e da atividade dos componentes, pode-se calcular, por exemplo, a perda de Sn para a escória considerando esses componentes.



$$\Delta G^\circ = 44781,35 - 52,84T \text{ (J/mol)} \quad (3.9)$$

$$K = \frac{a_{Sn(l)} * a_{FeO(l)}}{a_{SnO(l)} * a_{Fe(l)}} \quad (3.10)$$

Com relação à segunda escória mostrada na Figura 3.6, essa é a princípio descartada. Entretanto, a literatura também reporta que, alternativamente, essa pode ainda ser reprocessada (ENCINAS, 2015; GRAF, 2000; WRIGHT, 1982). Wright (1982) aponta que a escória pode ser processada algumas vezes antes de atingir um valor considerado como adequado para a escória final (entre 0,1% e 1% de SnO).

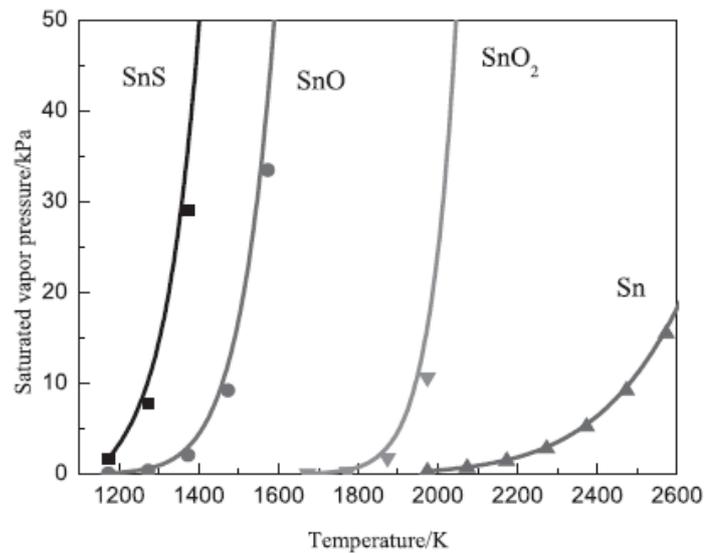
Por fim, a etapa de refino apresentada na Figura 3.6 consiste na última etapa do processamento para obtenção de Sn refinado, com poucas impurezas. Nesse contexto, o Fe é passível de remoção, ajustando-se a temperatura do banho para logo acima da temperatura de fusão do Sn. Dessa forma, Fe cristaliza-se na forma de FeSn₂, permitindo sua remoção por desborramento (GRAF, 2000; WRIGHT, 1982). Conforme Wright (1982), essa borra poderia ainda ser recirculada na primeira etapa do processo. Encinas (2015) complementa que outros óxidos, como, por exemplo, os de Bi, Sb, Pb, As e Cu também podem ser reduzidos, uma vez que são menos estáveis. Esse fato pode ser visto na porção inferior da Figura 3.9. Dessa forma, tornam-se necessários tratamentos adicionais para remoção desses metais. Por exemplo, Encinas (2015) reporta a possibilidade de uso de fornos a vácuo, visando obtenção de Sn com alta pureza.

Com relação aos processos industriais utilizados para produção de Sn, constam na literatura fornos de revérbero, rotativo, EAF, Ausmelt, dentre outros (CLEMENTE *et al.*, 2017; DAVEY; FLOSSBACH, 1972; ENCINAS, 2015; FILHO; PRICE, 1986; GRAF, 2000; MANTELL, 1963; WRIGHT, 1982). O EAF, utilizado em muitos lugares ao redor do mundo, consiste em um reator circular ou oval revestido de refratário. O aquecimento da carga é promovido pelo arco elétrico formado por um eletrodo e a base do forno (forno monofásico) ou por três eletrodos (forno trifásico). Ainda, existem fornos estacionários ou inclináveis. O EAF se caracteriza pelo baixo volume de gás gerado, pela alta eficiência e pela possibilidade de atingir altas temperaturas (GRAF, 2000). Nesse contexto, Wright (1982) reportou que uma empresa na Tailândia utilizou de EAF para processar escórias de altos teores de óxidos de Ta e Nb (cerca de 21%) e que, por consequência, tinham alta temperatura de fusão. Considerando o exposto, dois tópicos se mostraram de alta relevância para este estudo, que são a volatilização de Sn e a recuperação desse metal a partir de escórias e sub-produtos. Esses são aprofundados a seguir.

3.3.1 Volatilização de Sn

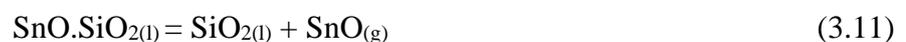
Yu *et al.* (2016) reportam comparações entre as pressões saturadas de vapor de SnS, SnO, SnO₂ e Sn, o que é apresentado na Figura 3.10. Verifica-se que a volatilização é favorecida quando Sn se encontra na presença de S. De fato, a formação intencional de SnS_(g) é reportada na literatura como uma forma de recuperação do Sn contido. Para isto, o SnS_(g) necessitaria ser posteriormente oxidado (GRAF, 2000; WRIGHT, 1982; YU *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2016).

Figura 3.10 – Efeitos da temperatura na pressão de vapor de Sn, SnO, SnO₂ e SnS.



Fonte: YU *et al.* (2016).

Nota-se em seguida uma alta pressão de vapor de SnO em temperaturas de trabalho da metalurgia do Sn, o que indica volatilização preferencial de SnO_(g) quando comparado com SnO_{2(g)} e Sn_(g). De forma consistente com esses dados, Wright (1982) reporta que o Sn é volatilizado na forma de SnO_(g) durante o processamento de escórias e uma possível reação é mostrada na eq. 3.11.

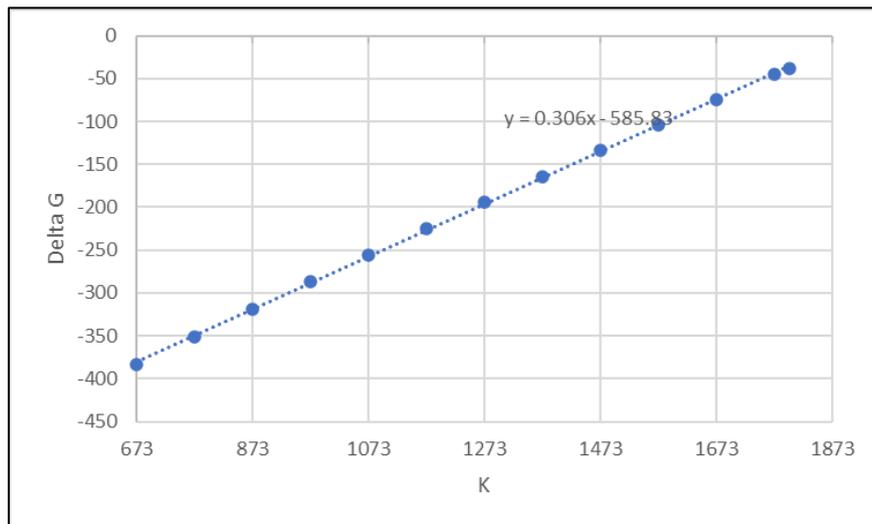


De acordo com Yu *et al.* (2016) acredita-se que a eq. 3.12 leva a um desproporcionamento do SnO_(g) para temperaturas entre 673-1313 K. Entende-se que esse fenômeno pode levar a uma diminuição da volatilização de Sn durante o processo produtivo, com base nos dados da Figura 3.10.



Uma análise termodinâmica simples com dados de HSC 4.0 mostra que, de fato, essa reação de desproporcionamento é espontânea para uma ampla faixa de temperatura (Figura 3.11). Ainda, nota-se que, com o aumento de temperatura, a decomposição de $\text{SnO}_{(g)}$ se torna menos favorável.

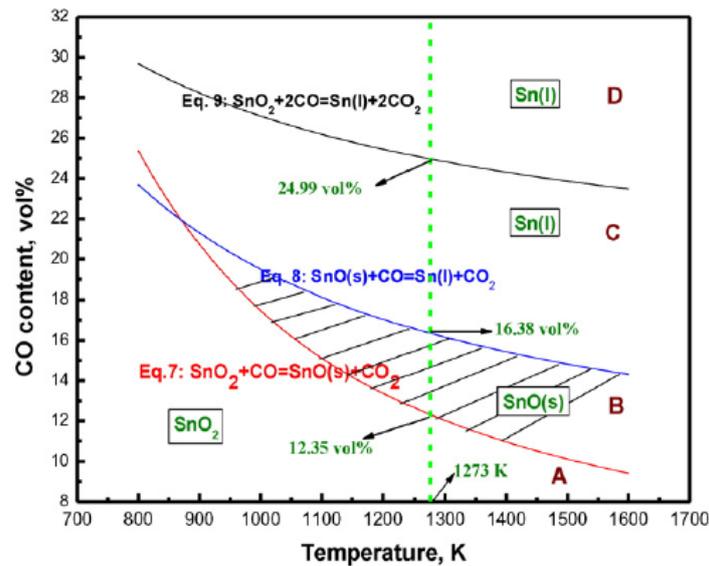
Figura 3.11 – Variação da energia livre de Gibbs considerando a equação de desproporcionalização $2\text{SnO}_{(g)} = \text{SnO}_2 + \text{Sn}$.



Fonte: o autor, com dados de HSC 4.0.

De acordo com Zhang *et al.* (2015), a volatilização de Sn, que ocorre na forma de $\text{SnO}_{(g)}$, depende não somente da temperatura, como também da atmosfera CO-CO₂. Os autores verificaram empiricamente entre 1248-1373 K que, em atmosferas muito redutoras, há formação de Sn metálico, desfavorecendo a volatilização. Ainda, em atmosferas muito oxidantes, o SnO_2 não é convertido para SnO, causando efeito similar. Existe então uma condição ótima para volatilização de Sn na forma de $\text{SnO}_{(g)}$. Por meio de análise termodinâmica, Zhang *et al.* (2015) traçou um diagrama do equilíbrio Sn-O-C, disponível na Figura 3.12, e no qual verifica-se que diferentes condições de temperatura e %CO levam à formação de diferentes produtos de reação (Sn, SnO e SnO_2).

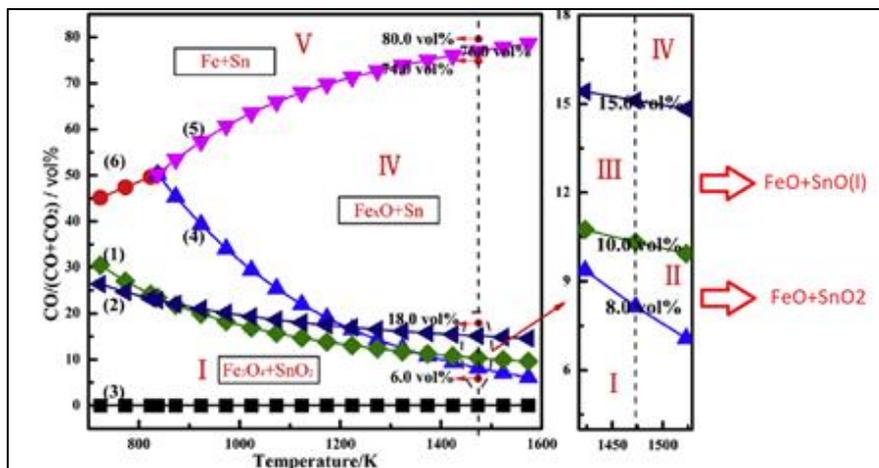
Figura 3.12 - Diagrama de equilíbrio do sistema Sn-O-C.



Fonte: Zhang *et al.* (2015).

Outro fator de relevância relacionado com esse trabalho foi apontado por Yu *et al.* (2018): a volatilização de Sn é restrita na presença de fases contendo Fe, como no caso da liga FeSn ou espinélios contendo esses elementos. Nesse contexto, esse autor usou dados de FactSage 7.0 e de Zhang *et al.* (2015) para elaboração da Figura 3.13. Nota-se que somente na região III há formação de SnO(l), o que favoreceria a volatilização. Também, verifica-se que uma maior relação %CO/(%CO+%CO₂) leva à formação de Fe_xO+Sn e FeSn, sendo que essa última fase também diminui a volatilização de Sn. Supõe-se que a atividade minorada desse elemento na liga FeSn possa resultar em menor volatilização.

Figura 3.13 – Equilíbrio de gases no sistema Fe-C-O e Sn-C-O.

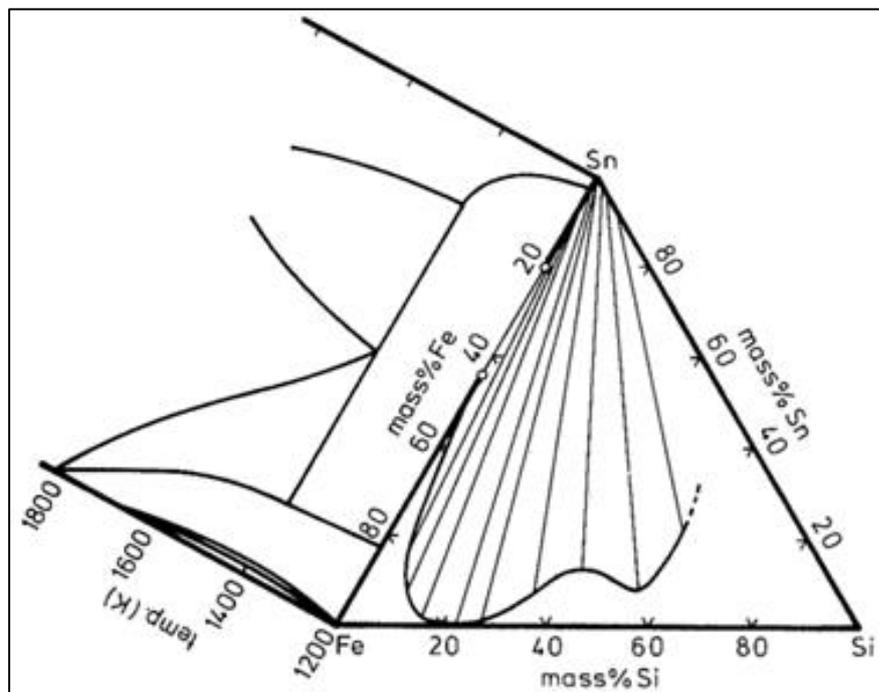


Fonte: adaptado de Yu *et al.* (2018).

3.3.2 Recuperação de Sn a partir de subprodutos

Pode-se realizar recuperação de Sn a partir de subprodutos como pó de filtro, borras do processo de refino, liga FeSn, escórias de Sn, dentre outros. A primeira forma de recuperação já foi abordada e consiste na recirculação desses materiais na primeira etapa do processo de produção de Sn. Além disso, Wright (1982) reporta um processo alternativo para recuperar Sn a partir de ligas FeSn com adição de Si. Esse elemento diminui a solubilidade do Sn no ternário FeSnSi, produzindo Sn livre sob determinada composição e temperatura. Na Figura 3.14, apresenta-se a curva de solubilidade do Sn na liga FeSnSi a 1623 K, no qual verifica-se que o menor teor de Sn na liga FeSn é obtido com cerca de 25% Si, maximizando assim o rendimento do processo.

Figura 3.14 - Solubilidade de Sn na liga FeSnSi a 1623 K.



Fonte: Yazawa e Hino (1993).

Há de se destacar que há custos associados com a adição de Si, que pode ser realizado por meio de Si metálico ou FeSi. Ainda, é relevante que Clemente *et al.* (2017) verificaram que nem todo Si adicionado no EAF foi encontrado na liga final, indicando que Si pode ter oxidado ou atuado como redutor no processo.

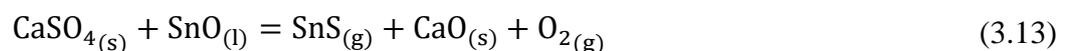
Outra forma de recuperação de Sn a partir de FeSn foi proposta por Dierckx *et al.* (1972), que estudaram o uso de Fe como redutor. Fe nesse caso é oxidado a FeO e, por meio da adição de

SiO₂, há formação de faialita. FeO possui relativa baixa atividade nesse composto, deslocando-se então o equilíbrio da reação expressa na eq. 3.8, vindo a formar mais Sn metálico.

Por fim, Bunnakkha e Jarupisitthorn (2012) propuseram outra rota para recuperação de Sn a partir de FeSn, que consiste na oxidação dessa liga em atmosfera rica em oxigênio, seguida de fusão com NaOH em excesso para formação de Na₂SnO₃ (solúvel) e posterior lixiviação em água quente. O rendimento de Sn obtido nesse estudo foi da ordem de 96%.

Com relação à recuperação de Sn a partir de escórias, há diversos relatos na literatura (BUCH *et al.*, 2018; CLEMENTE *et al.*, 2017; FILHO; PRICE, 1986; GARCIA, 2009; MANTELL, 1963). Por exemplo, Mantell (1963) reporta a presença de inclusões metálicas de Sn na escória e recuperação de até 80% usando-se de circuito de concentração mineral. Nesse circuito, primeiramente a escória era britada e, durante esse processo, partículas de Sn metálico se deformavam e podiam ser mecanicamente separadas. Então, a escória era moída em moinhos de bola, que alimentavam mesas vibratórias. De forma similar, Filho e Price (1986) também reportaram o uso de circuito, porém constituído de britagem, moagem, peneiramento e separação magnética. Mais recentemente, Garcia (2009) também informou o uso de circuito similar em uma fundição em São Paulo.

Outro processo para recuperação de Sn a partir de escórias consiste na volatilização de Sn por meio de adição de fonte de enxofre, como pirita ou mesmo gesso (ENCINAS, 2015; ZULHAN; RYANTA, 2018). Conforme Encinas (2015), esse processo permite obter teores finais de Sn próximos a 0,2%. Nesse processo, o Sn pode ser volatilizado na forma de SnS_(g) e removido da escória, o que mostrado na reação exposta na eq. 3.13 (ZULHAN; RYANTA, 2018).

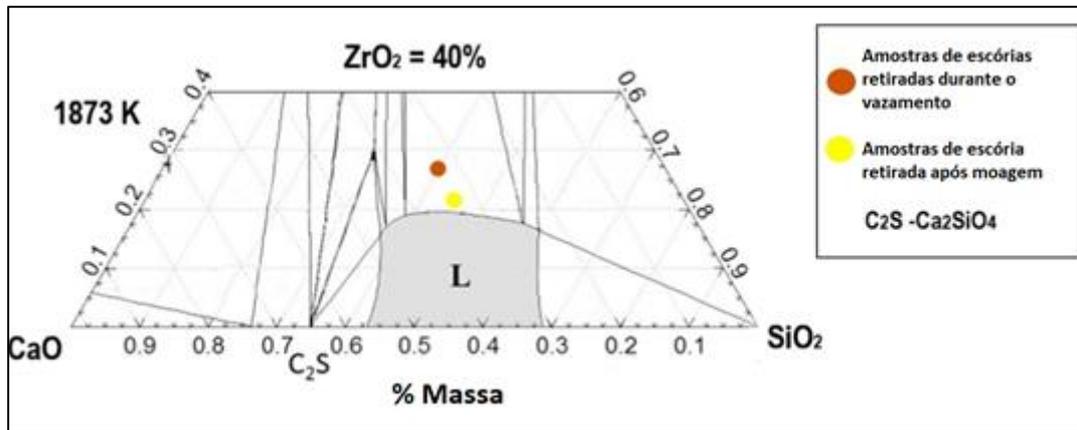


Esse processo é utilizado industrialmente para aumento de rendimento de Sn e é normalmente conduzido entre temperaturas de 1473 K e 1573 K. Outro fator a ser considerado é que o SnS_(g) irá reagir com o oxigênio, formando SO_{2(g)} e SnO_{2(l)}, que deverá ser recirculado. O gás SO_{2(g)} necessita ainda ser tratado (ZULHAN; RYANTA, 2018), de forma que questões adicionais de ordem ambiental necessitam ser consideradas nesse tipo de processamento.

Além dos trabalhos citados, outro estudo foi realizado por Clemente *et al.* (2017), que recircularam em EAF concentrados de Sn também obtidos a partir de circuitos de

processamento mineral. Os autores verificaram que os teores de SnO_2 da saída estavam acima daqueles descritos por Wright (1982) e relacionaram esse fato à inferida alta temperaturas de fusão da escória. Essas escórias seriam melhor representadas pelo diagrama $\text{CaO}.\text{SiO}_2.\text{ZrO}_2$, mostrado na Figura 3.15 e haveria dificuldade de se atingir fase totalmente fluida (ou líquida).

Figura 3.15 - Diagrama de fases considerando o sistema $\text{CaO}.\text{SiO}_2.\text{ZrO}_2$ a 1873 K.



Fonte: Clemente *et al.* (2017).

Segundo os autores, altos teores de ZrO_2 acarretariam aumento da viscosidade aparente da escória, influenciando negativamente na separação metal/escória e elevando a perda de Sn da escória final. Essa perda estaria relacionada com arraste de fração metálica na forma de liga FeSn ou FeSnSi junto à escória, o que poderia levar à necessidade de nova concentração em circuito de processamento mineral e recirculação de escórias nos fornos. Um modelo de previsão de composição de escória final foi proposto para levar a escória até regiões de ponto de fusão mais baixo. Entretanto, seria necessária uma diluição significativa de fundentes como CaO e SiO_2 e os teores de SnO_2 também seriam diluídos, prejudicando o aspecto econômico da operação (CLEMENTE *et al.*, 2017).

Com base no exposto, supõe-se que a presença de componentes como ZrO_2 nas escórias possa influenciar na recuperação de Sn. Ainda, outros óxidos refratários presentes na cassiterita como Nb_2O_5 e Al_2O_3 , também poderiam impactar propriedades como a temperatura de fusão e viscosidade das escórias. Dessa forma, descreve-se a seguir um tópico sobre escórias de Sn, visando maior compreensão sobre o tema.

3.4 Escórias de Sn

Verein Eisenhüttenleute (1995), em sua obra *Slag Atlas*, esclarece que escórias são produzidas em decorrência de processamento metalúrgico e possuem alta relevância, seja na siderurgia ou na metalurgia dos não ferrosos. Diversos processos industriais em alta temperatura envolvem uma camada de escória fundida. Dentre outras funções, elas atuam na proteção do banho contra oxidação, removem impurezas do banho metálico, podem reduzir perdas térmicas, atuam na absorção de inclusões, atuam na lubrificação e controle de extração de calor do molde etc. Ainda, a escória influencia em aspectos relevantes da operação, como no desgaste de refratários, dentre outros. (SILVA *et al.*, 2018; GUDENAU, 2002; MILLS, 2011; MILLS; SRIDHAR, 1999; VEREIN EISENHÜTTENLEUTE, 1995).

Com relação à metalurgia do Sn, destaca-se também o papel da escória no rendimento metálico global da operação. Dessa forma, a escória em questão deve ser pobre em Sn contido, razão pela qual ela é geralmente reprocessada (CLEMENTE *et al.*, 2017; FILHO; PRICE, 1986; GRAF, 2000; MANTELL, 1963; RANKIN, 1986; WRIGHT, 1982).

Em função da relevância das escórias para a metalurgia de Sn e da possibilidade de influência de óxidos refratários em sua recuperação, buscou-se aprofundamento sobre o tema. Primeiramente, abordou-se a composição das escórias de Sn. Então, foi realizada revisão sobre aspectos fundamentais das escórias metalúrgicas, com foco sempre que possível nas escórias de Sn, incluindo estrutura, funções e propriedades.

Acerca das propriedades das escórias de Sn, vários aspectos poderiam ser aprofundados, como densidade, viscosidade, tensão superficial, condutividade elétrica, condutividade térmica, emissividade, capacidade calorífica, etc. (MILLS, 2011; VEREIN EISENHÜTTENLEUTE, 1995). Entretanto, supõe-se que a viscosidade e temperatura de fusão possam ter maior impacto sobre a recuperação de Sn, razão pela qual foi dada ênfase nessas propriedades.

3.4.1 Composição das escórias de Sn

As escórias de Sn possuem composição diversa. Esse fato é ilustrado na **Tabela 3.2**, que considera exemplos de composições e faixas dadas por alguns autores da literatura. Pode-se inferir que os componentes de mais difícil redução presentes no minério acabam por se concentrar na escória. Dessa forma, têm-se escórias com altos teores de ZrO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 ,

Ta₂O₅, TiO₂, dentre outros elementos. Nessa tabela, Zulhan e Ryanta (2018) relatam uma escória característica da primeira etapa do processo de produção de Sn convencional. Esse fato justifica o maior teor de SnO₂ contido. Wright (1982), Brocchi e Moura (2007), Garcia (2009) e Clemente *et al.* (2017) reportam escórias que já sofreram reprocessamentos. Dentre essas, nota-se em geral um nível mais elevado de SnO₂ nas escórias com altos teores de ZrO₂. Destaca-se também o trabalho de López *et al.* (2018), no qual as propriedades da escória e, possivelmente, a recuperação de Sn, foi influenciada pelos teores de Nb₂O₅ e Ta₂O₅. Esse autor estudou processamento de rejeitos de mineração contaminados com columbita/tantalita.

Por fim, ressalta-se que a heterogeneidade das escórias de Sn acaba por influenciar as suas propriedades. Para melhor compreensão dessa influência, examina-se a seguir a estrutura das escórias metalúrgicas, com foco nas escórias de

OBS: buscando-se compreensão sobre o processamento de cassiterita e concentração de contaminantes (no caso Ta₂O₅) nas escórias, realizou-se estudo específico sobre o tema, gerando uma publicação de nome “Aprimoramento do processamento de cassiterita contendo teor relevante de óxido de tântalo” (Clemente *et al.*, 2019b), cuja referência pode ser encontrada na sessão 9 Publicações do Autor Relacionadas ao Trabalho. Esse estudo descreveu a concentração de Ta₂O₅ nas escórias ao longo de processamento de lote de cassiterita em EAF. Em resumo, partiu-se de cassiterita com 7,85% de Ta₂O₅ e, através de quatro etapas de redução, obteve-se uma escória com 16,79% de Ta₂O₅. O uso dessas quatro etapas foi necessário nesse caso para evitar qualquer redução de Ta, que possuiu alto valor agregado.

Tabela 3.2 - Exemplos de composições de escórias e faixas de composições a partir de fontes da literatura.

Fonte	Wright (1982)	Brocchi e Moura (2007)	Garcia (2009)	Clemente <i>et al.</i> (2017)	López <i>et al.</i> (2018)	Zulhan e Ryanta (2018)
Tipo de escória	2ª escória	2ª escória - alto ZrO ₂	2ª escória - alto ZrO ₂	2ª escória - alto ZrO ₂	Escória de alto Ta ₂ O ₅ /Nb ₂ O ₅	1ª escória
SnO ₂ (%)	0,11-1,12	NR ¹	1,5	7,1	5,66	13,3
SiO ₂ (%)	25	27,0	33,2	30,5	10,00	15,7
Al ₂ O ₃ (%)	10	7,4	3,1	3,4	3,23	7,1
P ₂ O ₅ (%)	2	NR ¹	0,06	NR ¹	NR ¹	1,7
CaO (%)	22	9,6	12,8	22,1	15,79	4,9
FeO (%)	12	5,57 ²	4,07	6,4	0,65	26,8
TiO ₂ (%)	10	6,2	1,76	2,0	0,62	7,3
(Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅) (%)	6	8,8	9,22	NR ¹	46,91	0,4
ZrO ₂ (%)	5,5	19,2	16,7	14,6	3,68	4,9
ThO ₂ (%)	1,3	NR ¹	5,7	NR ¹	NR ¹	0,3
MgO (%)	6	2,7	0,94	1,8	0,14	0,4
MnO (%)	0,01-0,1	NR ¹	0,97	NR ¹	7,23	NR ¹
Demais óxidos (%)	0,01-0,1 (cada)	NR ¹	9,98 (calculado pelo balanço)	12,1 (calculado pelo balanço)	6,09 (calculado pelo balanço)	17,2 (calculado pelo balanço)

Fonte: o autor, compilado a partir de Wright (1982), Brocchi e Moura (2007), Garcia (2009), Clemente *et al.* (2017), López *et al.* (2018) e Zulhan e Ryanta (2018)

¹ NR – Não reportado / ² Convertido de Fe₂O₃ para FeO para efeito de comparação.

3.4.2 Estrutura das escórias de Sn

A importância do entendimento das estruturas das escórias metalúrgicas reside no fato de que estas controlam suas propriedades físico-químicas (MILLS, 1993; VEREIN EISENHÜTTENLEUTE, 1995). Existem duas teorias com relação a essas estruturas, a molecular e a iônica. A primeira propõe que a escória é composta por óxidos individuais, como CaO, SiO₂, Al₂O₃, FeO, dentre outros. Então, tais óxidos podem se combinar para formar compostos como FeO.SiO₂. Essa proposição tem sua importância: por exemplo, num sistema CaO.SiO₂ pode-se, com base nessa teoria, utilizar o conceito de atividade para caracterizar determinada adição de CaO. Apesar disso, a teoria mais aceita é a de natureza iônica, cujos conceitos foram inicialmente lançados por Herasymenko em 1938. Nessa teoria, os componentes da escória se encontram eletricamente carregados, seja na forma de átomos ou moléculas. Exemplos de cátions são Ca²⁺ e Fe²⁺. Já os ânions podem ser simples como O²⁻ e S²⁻ ou complexos como SiO₄⁴⁻, AlO₃³⁻, ou PO₄³⁻. Estudos de condutividade elétrica em escórias líquidas mostraram esse caráter predominantemente iônico. Além disso, essa teoria permitiu lançar esclarecimentos sobre aspectos como tensão superficial e propriedades óticas das escórias (VEREIN EISENHÜTTENLEUTE, 1995).

Segundo Seshadri *et al.* (2011), de forma consistente com a teoria apresentada, a escória líquida consiste em cátions e ânions decorrentes de ionização de óxidos ácidos e básicos. Os óxidos ácidos mais comuns são SiO₂ e Al₂O₃, sendo que esse último possui ainda um comportamento anfótero. Ainda, Gudenau (2002) reporta a existência de um outro grupo, o de sais. A Tabela 3.3 mostra uma subdivisão de óxidos, conforme esse autor. É importante ressaltar que diversos óxidos mostrados nessa tabela também estão presentes nas escórias de Sn, como o FeO, MnO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, dentre outros (BROCCHI *et al.*, 2013; CLEMENTE *et al.*, 2017; GARCIA, 2009; WRIGHT, 1982)

Tabela 3.3 - Divisão dos componentes da escória em grupos.

Óxidos básicos	CaO, MnO, FeO, MgO, Na ₂ O
Óxidos ácidos	SiO ₂ , P ₂ O ₅
Óxidos anfóteros	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
Sais	CaF ₂ , Na ₃ AlF ₆ , CaS

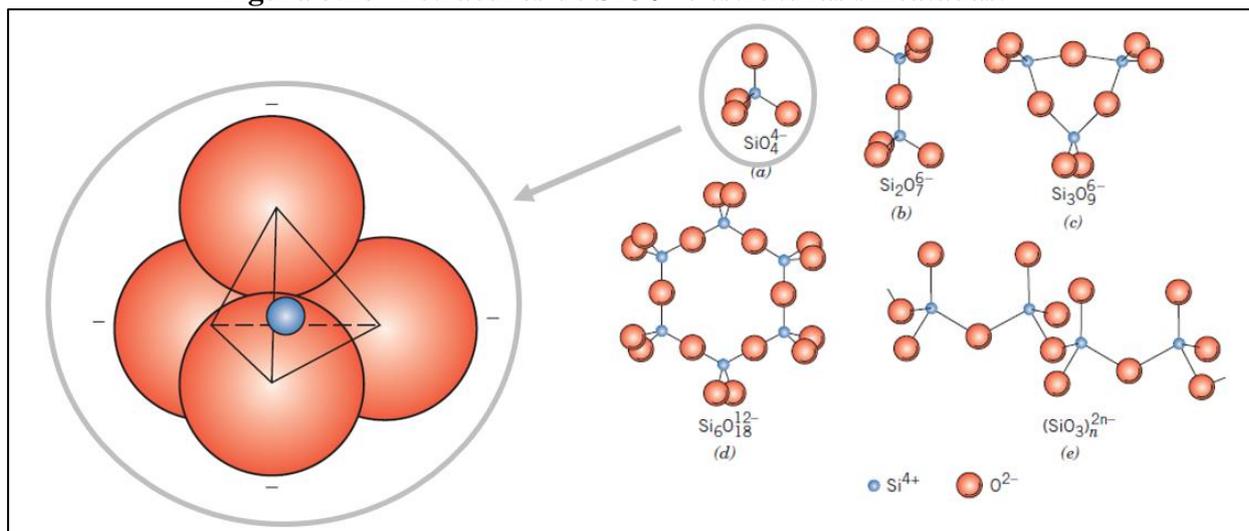
Fonte: adaptado de Gudenau (2002).

Considerando ainda os óxidos ácidos, é importante ressaltar que as escórias metalúrgicas possuem sílica ou outros compostos formadores de complexos aniônicos (VEREIN EISENHÜTTENLEUTE, 1995). Dessa forma, torna-se fundamental o entendimento sobre o papel de compostos formadores de rede, do qual um exemplo é o SiO₂.

Considerando sílica livre em estado líquido, essa é formada por cátions Si⁴⁺ que compartilham elétrons com 4 ânions O²⁻, formando um tetraedro. Esse tetraedro se une a outros tetraedros por meio do compartilhamento de um átomo de oxigênio (denominado *Bridging Oxygen* (BO)), levando à formação de uma cadeia. Nota-se que há uma polimerização da estrutura. Pode-se então entender que essa polimerização é composta por uma rede 3D interconectada de tetraedros de SiO₄⁴⁻, unida pelo compartilhamento de átomos de oxigênio (MILLS, 1993; SESHADRI *et al.*, 2011; VEREIN EISENHÜTTENLEUTE, 1995). Ainda, outras estruturas como Si₂O₅²⁻ ou Si₂O₆⁴⁻ também coexistem no banho (MILLS, 1993).

Na Figura 3.16, é exposto um tetraedro de SiO₄⁴⁻ (esquerda) e diferentes estruturas de silicatos simples à direita. Nota-se que há compartilhamento de átomos de oxigênio entre tetraedros e polimerização da estrutura.

Figura 3.16- Tetraedros de SiO_4^{4-} e estruturas silicatadas.

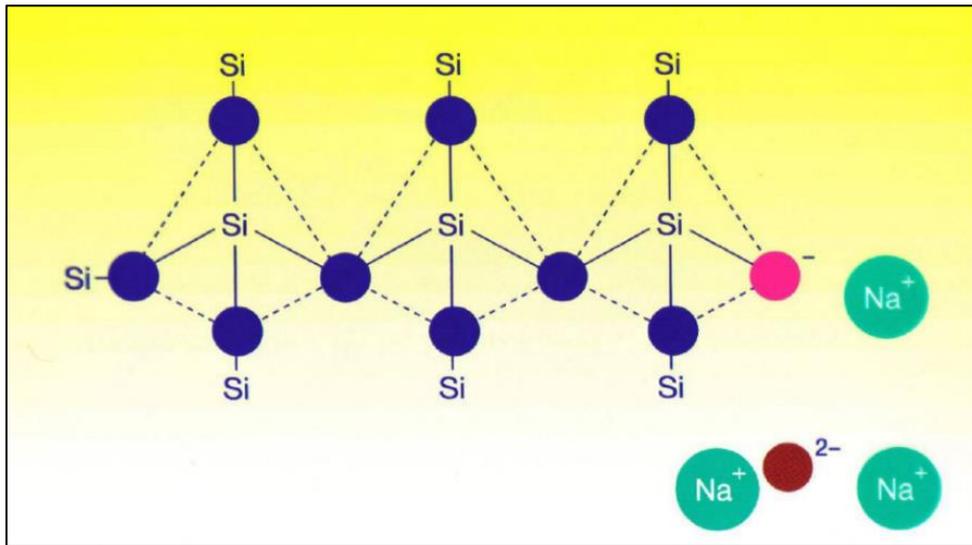


Fonte: adaptado de Callister e Rethwisch (2014).

As escórias de Sn são silicatadas e possuem outros componentes, como pôde ser visto na Tabela 3.3. A compreensão do efeito dos cátions e ânions presentes na estrutura torna-se então relevante. Nesse contexto, outros cátions presentes nas escórias metalúrgicas, incluindo as de Sn, são Al e P, que também podem formar tetraedros e aumentar o grau de polimerização. Entretanto, no caso do Al, há de se considerar a necessidade de balanceamento das cargas elétricas por um outro cátion adicional (MILLS, 2011).

Outro fato relevante é que, mediante a adição de óxidos como CaO, MgO, e Na_2O , por exemplo, ocorre dissociação e formação de cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , que não realizam polimerização. Ao se dissociarem, ocorre quebra progressiva das ligações entre oxigênios, levando à formação de íons O^- (denominado *non-bridging oxygen* (NBO)) ou O^{2-} , que é o oxigênio livre. Na Figura 3.17, verifica-se uma cadeia polimérica de SiO_4^{4-} , na qual foi realizado adição de Na_2O . Nota-se que há geração de oxigênio livre (O^{2-}), íons Na^+ e quebra da cadeia com a formação de uma ligação entre O^- (NBO) e Na^+ , mantendo-se a estabilidade da estrutura (MILLS, 2011).

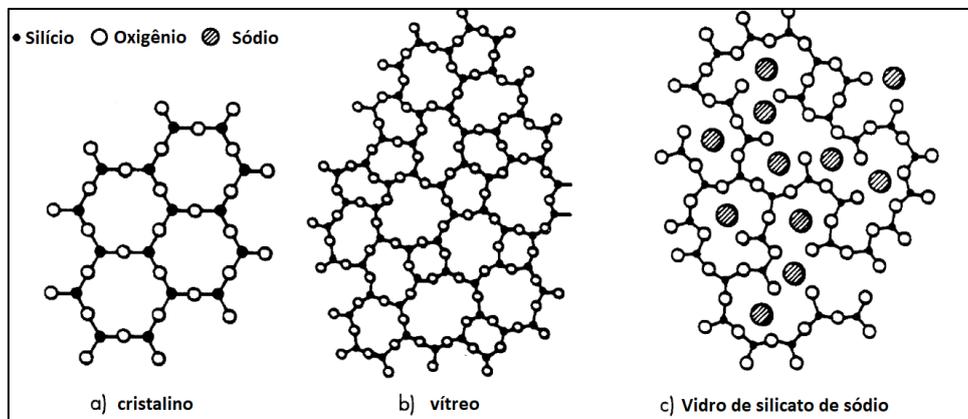
Figura 3.17- Mecanismo de quebra de cadeia polimérica de SiO_4^{4-} .



Fonte: Mills (2011).

Com a quebra da cadeia há redução do grau de polimerização. Esse fato é ilustrado de forma mais ampla na Figura 3.18, na qual se relatam os efeitos da adição de sódio em um vidro. Essa figura mostra ainda que os cátions se alocam nos interstícios da estrutura.

Figura 3.18 - Efeito da adição de sódio em um vidro.



Fonte: adaptado de Verein Eisenhüttenleute (1995).

Nota-se que o papel de alguns óxidos como SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , dentre outros, é relativamente claro na literatura. Entretanto, a composição da escória de Sn apresenta alguns

compostos, como por exemplo ZrO_2 , Nb_2O_5 , TiO_2 , Ta_2O_5 , que carecem de maior detalhamento. De fato, ao menos para ZrO_2 , a literatura é divergente quanto ao papel desse óxido na polimerização da rede. Ainda, são escassos estudos sobre o papel de óxidos como Nb_2O_5 e Ta_2O_5 quanto à sua influência na formação de escórias.

Li *et al.* (2015), que estudou escórias com altos teores de TiO_2 , concluiu que a adição de ZrO_2 é capaz de aumentar o grau de polimerização da rede para o sistema estudado. Karell *et al.* (2006), que estudaram vidros com adição de zircônia, também chegaram a essa conclusão. Entretanto, também pode ser destacado o trabalho de Duffy (1989), que calculou um valor entre 0,87 e 0,9 para a basicidade ótica para esse óxido. Esse valor é similar ao CaO e indica um caráter básico, ou seja, de modificador de rede. Portanto, pode-se verificar que não existe unanimidade sobre o papel do ZrO_2 .

Com relação ao TiO_2 , Duffy (1989) reporta um caráter bastante básico para esse óxido, superando inclusive a basicidade ótica do CaO . Essa informação cai ao encontro de Wright (1982), que reporta que até 15% de TiO_2 reduzem a viscosidade da escória de Sn. Portanto, há indicativo de que TiO_2 atua como modificador de rede. Acerca de Ta_2O_5 e Nb_2O_5 , Dimitrov e Sakka (1996) calcularam valores de basicidade ótica de 0,94 e 1,05, indicando também natureza básica.

Vale ressaltar que a redução do grau de polimerização pode ser relacionada à viscosidade das escórias (CALLISTER; RETHWISCH, 2014; GUDENAU, 2002; SESHADRI *et al.*, 2011; VEREIN EISENHÜTTENLEUTE, 1995; WRIGHT, 1982). Devido à importância dessa propriedade para o presente estudo, esse assunto será abordado na seção a seguir.

3.4.3 Viscosidade de escórias de Sn

A viscosidade das escórias é uma propriedade muito relevante na metalurgia e foi abordada por diversos autores (CALLISTER; RETHWISCH, 2014; IIDA *et al.*, 2000a; KHANDELWAL; SANAPALA, 2015; MILLS, 2011, 1993; MILLS; SRIDHAR, 1999; SESHADRI *et al.*, 2011; URBAIN, 1987; VEREIN EISENHÜTTENLEUTE, 1995). Essa propriedade influencia

aspectos como a cinética das reações de refino, a lubrificação do molde do lingotamento contínuo, otimização das condições de operação de altos-fornos, dentre outros (IIDA *et al.*, 2000a; IIDA *et al.*, 2000b; MILLS; SRIDHAR, 1999; SESHADRI *et al.*, 2011). Portanto, o entendimento da viscosidade, assim como o estudo dos parâmetros que podem afetá-la, como temperatura e composição, são cruciais para a otimização de processos metalúrgicos.

Com relação à sua definição, a viscosidade é relacionada com a habilidade de uma camada de moléculas de se mover com relação a uma outra camada adjacente (VEREIN EISENHÜTTENLEUTE, 1995), ou seja, é uma propriedade física relacionada com a resistência de um fluido ao escoamento (SESHADRI *et al.*, 2011). De forma similar, pode-se definir que a viscosidade é a razão entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade (CALLISTER; RETHWISCH, 2014). Ademais, a viscosidade é impactada pela estrutura (composição) e pela temperatura da escória e alterações em valores destas variáveis podem levar à quebra de ligações da cadeia polimérica (IIDA *et al.*, 2000a; MILLS, 2011).

Conforme Wright (1982), a propriedade mais importante das escórias de Sn é a fluidez (inverso da viscosidade), que permite boa separação metal/escória e vazamento do forno. Segundo o autor, existem duas causas para eventuais problemas: a presença de fração sólida na escória ou um líquido realmente viscoso. Infere-se que a fração sólida pode ser decorrente do alto ponto de fusão devido à presença relevante de componentes refratários. Já com relação ao líquido viscoso, seria ideal a compreensão da influência de cada um de seus componentes. Entretanto, conforme retratado na seção 3.4.2, essa influência não é clara com relação a alguns óxidos.

Sobre a influência da temperatura, autores como Verein Eisenhüttenleute (1995) e Mills (2011) reportam que essa dependência é geralmente relacionada à equação de Arrhenius, o que pode ser expresso pela eq. 3.14, na qual μ representa a viscosidade, E_A a energia de ativação para escoamento viscoso, A_A é um termo pré-exponencial, R a constante dos gases e T a temperatura. Ainda, outras formulações como a de Weymann, mostrada simplificadamente na eq. 3.15, podem ser utilizadas para otimizar o modelamento. Nesse caso, A_w representa um parâmetro pré-exponencial, enquanto B_w representa outro parâmetro da equação (URBAIN, 1987).

$$\mu = A_A * \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3.14)$$

$$\mu = A_W * T * \exp\left(\frac{B_W}{T}\right) \quad (3.15)$$

A medição de viscosidade de escórias e pós-fluxantes são difíceis de serem realizadas (IIDA *et al.*, 2000a; IIDA *et al.*, 2000b; URBAIN, 1987). Enquanto Urbain (1987) reporta alto custo e duração dos experimentos, Iida *et al.* (2000a, 2000b) afirmam que é impossível de se obter dados experimentais confiáveis para vários tipos de sistemas de pós-fluxantes. Por exemplo, Mills e Sridhar (1999) informam que medições podem divergir dos valores medidos em $\pm 30\%$ e Iida *et al.* (2000a) reportam que essa incerteza pode chegar até a 50% em alguns casos. Em função dessas adversidades, reforça-se a importância de se poder prever a viscosidade por meio de modelos.

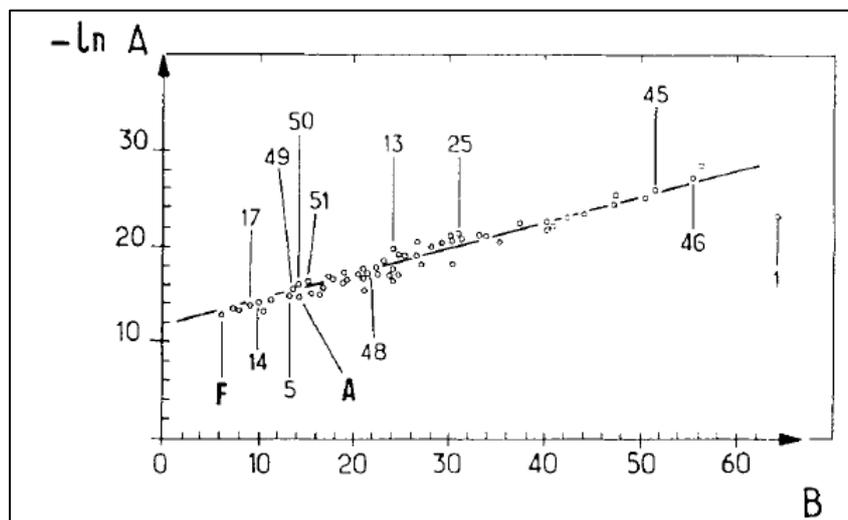
A literatura sobre o assunto é ampla e reporta diversos modelos, como os de Riboud, Urbain, Iida, basicidade ótica, dentre outros (IIDA *et al.*, 2000a, 2000b; KHANDELWAL; SANAPALA, 2015; MILLS, 2011; MILLS; SRIDHAR, 1999; URBAIN, 1987; VEREIN EISENHÜTTENLEUTE, 1995). Segundo Verein Eisenhüttenleute (1995), Riboud e Urbain se destacam devido ao uso da equação de Weymann, que expressa uma dependência otimizada entre viscosidade e temperatura. Por isso, optou-se por explorar esses modelos. Além desses, explorou-se o modelo de Iida, que utiliza de uma equação do tipo Arrhenius. Por fim, abordou-se o modelo de basicidade ótica, cuja vantagem reside no fato dele ser aplicado de forma mais genérica, sem estar limitado a certas composições químicas (MILLS; SRIDHAR, 1999). Como esse modelo não parte de premissas empíricas para determinação da classificação de ZrO_2 ou outros óxidos como formador ou modificador de rede, torna-se também interessante sua utilização. Ele foi testado com diversas escórias sintéticas e industriais, mostrando boa concordância com os resultados experimentais. Ainda, para a maioria das composições estudadas, a previsão foi melhor que as encontradas por meio dos modelos de Urbain e Riboud (MILLS; SRIDHAR, 1999).

O primeiro modelo descrito é o de Urbain (1987), que relata uma relação direta entre viscosidade, um parâmetro pré-exponencial A , um parâmetro B e a temperatura T , o que é mostrado na eq. 3.16. Essa equação consiste em uma pequena modificação da eq. 3.15.

$$\mu = A * T * \exp\left(\frac{1000*B}{T}\right) \quad (3.16)$$

Urbain (1987) demonstrou que os parâmetros A e B são relacionados entre si para uma série de composições de escórias estudadas, incluindo banhos de óxidos, silicatos e alumino-silicatos. Um gráfico ilustrando esse fato pode ser visto na Figura 3.19 e a relação entre esses parâmetros é mostrada na eq. 3.17, na qual os parâmetros m e n foram deduzidos experimentalmente.

Figura 3.19 - Relação entre $\ln(A)$ e B para escórias com diferentes composições.



Fonte: Urbain (1987).

$$-\ln(A) = m * B + n \quad (3.17)$$

Nos estudos de Urbain (1987), para um total de 54 líquidos, incluindo óxidos, silicatos e alumino-silicatos, os valores médios encontrados para m e n foram 0,29 e 11,57, respectivamente. Ademais, o mesmo autor relata que esses parâmetros dependem da natureza do líquido, sendo que fatores específicos para escórias de Sn não foram encontrados.

O cálculo proposto de B requer a classificação dos ânions em três tipos de categoria: formadores vítreos, modificadores e anfotéricos. Urbain (1987) ressalta que essa classificação é empírica. Como será abordado mais à frente no texto, esse fato pode impor algumas restrições à previsão da viscosidade, uma vez que alguns modelos fazem diferentes suposições com relação aos elementos formadores e modificadores de rede. Ainda segundo Urbain (1987), os formadores vítreos são aqueles que ocupam posições tetragonais, causando polimerização, como SiO₂, P₂O₅, etc. Os modificadores (da rede) são aqueles capazes de quebrar a cadeia de polimerização, como Na₂O, K₂O, MgO, CaO, FeO, ZrO₂, etc. Por fim, há os anfóteros, como Al₂O₃ e Fe₂O₃.

Para o presente trabalho, utilizou-se as fórmulas disponíveis em Verein Eisenhüttenleute (1995), sem considerar modificações do modelo. Essas são expressas pelas equações 3.18, 3.19 e 3.20. Nessas equações, X representa a fração molar do componente ou categoria em questão.

$$\text{Formadores de rede} \rightarrow X_G = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \text{Modificadores de rede} &\rightarrow X_M \\ &= X_{CaO} + X_{MgO} + X_{Na_2O} + X_{K_2O} + 3X_{CaF_2} \\ &+ X_{FeO} + X_{MnO} + 2 * X_{TiO_2} + 2 * X_{ZrO_2} \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\text{Anfotéros} \rightarrow X_A = X_{Al_2O_3} + X_{Fe_2O_3} + X_{B_2O_3} \quad (3.20)$$

Torna-se então necessário normalizar os valores encontrados, dividindo-os por pelo termo $(1 + X_{CaF_2} + 0,5 X_{FeO} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2})$, obtendo-se X'_G , X'_M e X'_A . Em seguida, pode-se calcular B , que é expresso por meio da eq. 3.21.

$$B = B_0 + B_1 X'_G + B_2 (X'^2_G) + B_3 (X'^3_G) \quad (3.21)$$

Os coeficientes B_0 , B_1 , B_2 e B_3 podem ser calculados pelas equações 3.22, 3.23, 3.24 e 3.25, que requerem ainda o cálculo do parâmetro α , mostrado na eq. 3.26.

$$B_0 = 13,8 + 39,9355 * \alpha - 44,049 * (\alpha^2) \quad (3.22)$$

$$B_1 = 30,481 - 117,1505 * \alpha + 139,9978 * (\alpha^2) \quad (3.23)$$

$$B_2 = -40,9429 + 234,0486 * \alpha - 300,04 * (\alpha^2) \quad (3.24)$$

$$B_3 = 60,7619 - 153,9276 * \alpha + 211,1616 * (\alpha^2) \quad (3.25)$$

$$\alpha = X'_M / (X'_M + X'_A) \quad (3.26)$$

Calcula-se B pela eq. 3.21 e realiza-se o cálculo de A , conforme eq. 3.17. Por fim, com os parâmetros devidamente calculados, estima-se a viscosidade conforme eq. 3.16.

O segundo modelo descrito é o de Riboud e foi desenvolvido em 1981 para pós-fluxantes, no qual foram consideradas 23 escórias sintéticas, além de 22 industriais em seu desenvolvimento (BRONSCH, 2017; VEREIN EISENHÜTTENLEUTE, 1995). Descreve-se a seguir abordagem que consta em Verein Eisenhüttenleute (1995). Primeiramente, os constituintes da escória são divididos em 5 categorias, conforme equações 3.27, 3.28, 3.29, 3.30 e 3.31.

$$X'_{SiO_2} = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2} \quad (3.27)$$

$$X'_{CaO} = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{MnO} + X_{B_2O_3} \quad (3.28)$$

$$X'_{Al_2O_3} = X_{Al_2O_3} \quad (3.29)$$

$$X'_{CaF_2} = X_{CaF_2} \quad (3.30)$$

$$X'_{Na_2O} = X_{Na_2O} + X_{K_2O} \quad (3.31)$$

Então, os parâmetros A_w e B_w são calculados conforme equações 3.32 e 3.33.

$$A_w = \exp * (-17,51 + 1,73 * X'_{CaO} + 5,82 * X'_{CaF_2} + 7,02 * X'_{Na_2O} - 33,76 * X'_{Al_2O_3}) \quad (3.32)$$

$$B_w = 31140 - 23896 * X'_{CaO} - 46356 * X'_{CaF_2} - 39159 * X'_{Na_2O} + 68833 * X'_{Al_2O_3} \quad (3.33)$$

Por fim, calcula-se a viscosidade por meio da relação de Weymann, que já foi descrita na eq. 3.15 e é relembrada a seguir.

$$\mu = A_w * T * \exp\left(\frac{B_w}{T}\right) \quad (3.15)$$

O terceiro modelo descrito foi desenvolvido por Iida *et al.* (2000a) e foi proposto para pós-fluxantes como alternativa aos modelos como os de Riboud e Urbain, apresentando maior previsibilidade de resultados para diversos tipos de escórias de molde. O modelo de Iida realiza uma subdivisão dos óxidos de forma similar aos de Riboud e Urbain. Óxidos ácidos são aqueles como SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, ZrO₂, dentre outros. Exemplo de óxidos básicos são CaO, MgO, K₂O, CaF₂, etc. Por fim, exemplos de anfóteros são Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, dentre outros (IIDA *et al.*, 2000a, IIDA *et al.*, 2000b). O modelo faz uso da eq. 3.34, do tipo Arrhenius, para o cálculo de μ . Nessa equação, A_A representa um termo pré-exponencial, E_A a energia de ativação, μ_0 a viscosidade de banhos não formadores de rede e B_i o índice de basicidade. Vale ressaltar que A_A , E_A e B_i são dependentes da temperatura de trabalho. A_A e E_A podem ser calculados pelas equações 3.35 e 3.36 a seguir, que foram obtidas empiricamente. Em seguida, realiza-se o cálculo de μ_0 , como mostrado na eq. 3.37 (IIDA *et al.*, 2000a, 2000b).

$$\mu = A_A * \mu_0 * \exp\left(\frac{E_A}{B_i}\right) \quad (3.34)$$

$$A_A = 1,745 - 1,962 * 10^{-3}T + 7 * 10^{-7}(T^2) \quad (3.35)$$

$$E_A = 11,11 - 3,65 * 10^{-3}T \quad (3.36)$$

$$\mu_0 = \sum_{i=1}^n \mu_{0i} * X_i \quad (3.37)$$

O fator μ_{0i} pode ser encontrado tabelado na literatura, como em tabela disponível em Kekkonen *et al.* (2012), ou ser calculado pela eq. 3.38. Nessa equação, i representa o componente, μ_{0i} a viscosidade hipotética do óxido puro, M_i a massa em kg por mol do componente, $(T_m)_i$

representa sua temperatura de fusão (em K), $(V_m)_i$ seu volume molar (m^3/mol) na temperatura de fusão, R a constante universal dos gases e T representa a temperatura em K. Por fim, o valor de H_i , parâmetro utilizado no cálculo de μ_{0i} , pode ser calculado pela eq. 3.39 (IIDA *et al.*, 2000a, 2000b).

$$\mu_{0i} = \frac{1.8 \times 10^{-7} * [M_i(T_m)_i]^{\frac{1}{2}} * \exp\left(\frac{H_i}{RT}\right)}{(V_m)_i^{2/3} * \exp\left(\frac{H_i}{R(T_m)_i}\right)} \quad (3.38)$$

$$H_i = 5.1 * (T_m)_i^{1.2} \quad (3.39)$$

Para determinar a viscosidade, é também necessário o cálculo de B_i^* , que é o índice modificado de basicidade. Esse cálculo é realizado pela eq. 3.40, na qual α é um coeficiente específico, W é a percentagem em massa, A representa os óxidos ácidos e B os óxidos básicos (além da Fluorita). Ainda, o termo α' é o coeficiente específico modificado, relacionado com a interação do óxido anfotérico com os outros óxidos da escória. Portanto, esse valor varia conforme a composição da escória (IIDA *et al.*, 2000b).

$$B_i^* = \frac{\sum (\alpha_i W_i)_B + \alpha'_{Fe_2O_3} W_{Fe_2O_3}}{(\sum (\alpha_i W_i)_A + \alpha'_{Al_2O_3} W_{Al_2O_3} + \alpha'_{TiO_2} W_{TiO_2})} \quad (3.40)$$

O cálculo do valor de $\alpha'_{Al_2O_3}$ pode ser realizado por meio da eq. 3.41, considerando-se escórias do tipo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$, nas quais os parâmetros a , b e c foram calculados pelas equações 3.42, 3.43 e 3.44, respectivamente.

$$\alpha'_{Al_2O_3} = aB_i + bW_{Al_2O_3} + c \quad (3.41)$$

$$a = (1,26 * 10^{-5}) * T^2 - (4,3552 * 10^{-2}) * T + 41,16 \quad (3.42)$$

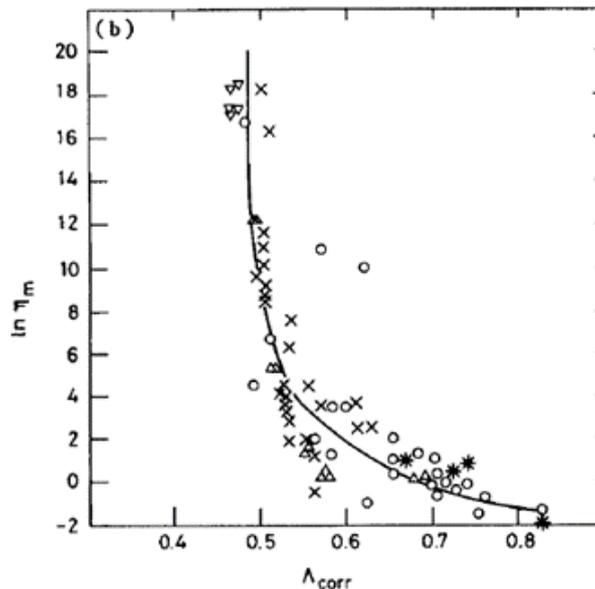
$$b = (1,40 * 10^{-7}) * T^2 - (3,4449 * 10^{-4}) * T + 0,2062 \quad (3.43)$$

$$c = (-8,00 * 10^{-6}) * T^2 + (2,5568 * 10^{-2}) * T - 22,16 \quad (3.44)$$

De posse de todos esses dados, a viscosidade pode ser calculada pela eq. 3.34. Mills (2011) ressalta que a utilização do modelo pode se tornar complicada devido ao fato de que $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ pode variar conforme o sistema de escórias, requerendo então calibração com resultados experimentais. Ainda, há de se considerar que nenhum dado foi encontrado a respeito de $\alpha'_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ e α'_{TiO_2} para escórias de Sn.

Por fim, descreve-se o modelo de basicidade ótica, que se baseia no fato de que a basicidade ótica (Λ) pode ser usada como forma de se inferir sobre o grau de polimerização de uma escória. Entretanto, uma correção (Λ_{corr}) é necessária para que sejam considerados os cátions utilizados no balanceamento de cargas em alumino-silicatos (MILLS, 1993). Como apresentado na Figura 3.20, existe correlação entre Λ_{corr} e $\ln \eta_{18}$:

Figura 3.20 - Relação entre basicidade ótica corrigida e \ln da viscosidade.



Fonte: adaptado de Mills (1993).

De acordo com Mills (2011), a basicidade de uma escória pode ser calculada conforme eq. 3.45. Nessa equação, X_i representa a fração molar do componente, N_i representa o número de átomos de oxigênio na fórmula de cada óxido e Λ_i a basicidade ótica do componente. O valor da basicidade para cada óxido pode ser encontrado na literatura, como mostrado na Tabela 3.4.

$$\Lambda = \sum \frac{X_i N_i \Lambda_i}{X_i N_i} \quad (3.45)$$

Tabela 3.4 - Valores de basicidade ótica para diferentes constituintes da escória.

K ₂ O	Na ₂ O	BaO	SrO	Li ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂
1,4	1,15	1,15	1,1	1,0	1,0	0,78	0,60	1,1 ¹	0,9 ¹
SiO ₂	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	NiO	MnO	CaF ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
0,48	0,42	0,75	0,75	1,0	1,0	1,9	1,2	1,05 ²	0,94 ²

Fonte: o autor, com dados de Duffy (1989), Mills (1993), Dimitrov e Sakka (1996).

¹ Valores retirados de Duffy (1989) em artigo específico sobre a basicidade ótica de TiO₂ e ZrO₂. ² Valores calculados por Dimitrov e Sakka (1996). Demais valores foram extraídos de Mills (1993).

É preciso considerar a correção da basicidade, que é realizada com fins de balanceamento de cargas para o Al₂O₃ que adentra a rede polimérica de silicatos. Para isso, primeiramente verifica-se a fração molar do óxido de maior basicidade ótica presente no sistema e realiza-se dedução de quantidade equivalente de X_{Al₂O₃}. Após essa correção, aplica-se novamente a eq. 3.45, considerando-se agora os novos valores de fração molares obtidos para os óxidos nos quais houve dedução. Em seguida, gera-se um novo valor para a basicidade, que agora representa a basicidade corrigida (Λ_{corr}) para o sistema de estudo (MILLS, 2011). Então, as equações 3.46, 3.47 e 3.48 são utilizadas para o cálculo da viscosidade conforme esse modelo.

$$\ln\left(\frac{B_w}{1000}\right) = -1,77 + 2,88/(\Lambda_{corr}) \quad (3.46)$$

$$\ln(A_w) = -232,69 * (\Lambda_{corr}^2) + 357,32 * (\Lambda_{corr}) - 144,17 \quad (3.47)$$

$$\mu = A_w * \exp * \left(\frac{B_w}{T}\right) \quad (3.48)$$

Para melhor compreensão do leitor, a Tabela 3.5 resume o papel de diferentes óxidos presentes nas escórias de Sn e sua categorização quanto à formador e modificador de rede, assim como anfótero nos modelos estudados. Vale notar que Nb₂O₅ e Ta₂O₅ foram considerados básicos,

pois seus valores de basicidade ótica se aproximam do valor do CaO, que é unitário. Apesar disso, ressalta-se que o modelo de basicidade ótica não realiza formalmente classificação quanto à formação ou modificação de rede.

Tabela 3.5 - Classificação de diferentes óxidos conforme diferentes modelos de viscosidade.

	Urbain	Riboud	Iida	Basicidade ótica
Formador de rede	SiO ₂	ZrO ₂ , TiO ₂ e SiO ₂	ZrO ₂ , SiO ₂	SiO ₂
Modificador de rede	ZrO ₂ , TiO ₂ , MgO e CaO	MgO, CaO	MgO, CaO	ZrO ₂ , TiO ₂ , Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , MgO e CaO
Anfótero	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂ , Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃

Fonte: o autor.

Por fim, ressalta-se que também há modelos de viscosidade em *softwares* comerciais, como o FactSage 8.0. Entretanto, a versão utilizada pelos autores em trabalho conjunto com o IFES, que detém a licença, não possui informações sobre o ZrO₂. Dessa forma, a utilização desse modelo no presente trabalho se tornou inviável devido ao alto teor desse componentes nas escórias estudadas.

3.4.4 Temperatura de fusão de escórias de Sn

A literatura de Sn descreve normalmente as reações de redução no estado líquido (GRAF, 2000; WRIGHT, 1982). Dessa forma, embora não se possa descartar que haja reações sólido-líquido, é razoável inferir num primeiro momento que as reações ocorram majoritariamente acima da temperatura de fusão dos componentes. Logo, a previsão da temperatura de fusão da escória torna-se relevante.

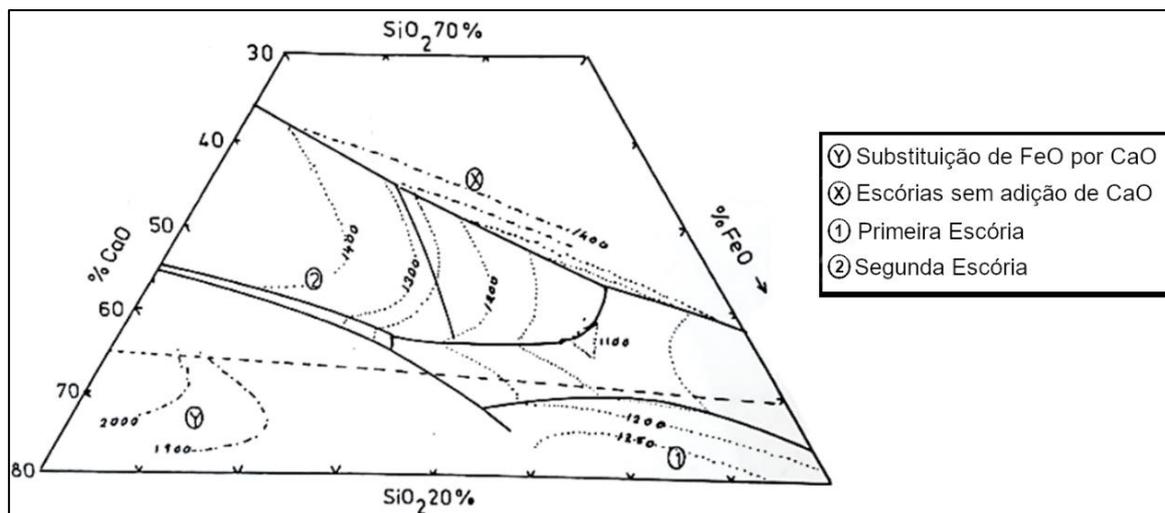
De acordo com Chang e Goldsby (2013), a temperatura de fusão pode ser definida como aquela na qual há transição entre os estados sólido e líquido. Mills (2011) descreve que a temperatura *liquidus*, que consiste naquela acima do qual todo o material se encontra na forma líquida, pode

ser estimada por meio de modelos matemáticos. Entretanto, o próprio autor faz ressalvas, ressaltando possível necessidade de medições reais para ajuste dos parâmetros do modelo.

Nota-se a complexidade dessa previsão, o que leva muitas vezes à análise dos óxidos principais da escória, em vez de uma inferência baseada em todos seus componentes. Nesse contexto, é comum a utilização de diagramas de fase para previsão do posicionamento da linha *liquidus* de um sistema. Ainda, diversas informações relevantes podem ser extraídas, como fases intermediárias, presença de mistura sólido-líquido, dentre outras (VEREIN EISENHÜTTENLEUTE, 1995).

Com relação à metalurgia do Sn, embora o óxido a ser reduzido da cassiterita seja o SnO_2 , aborda-se normalmente suas escórias a partir do diagrama CaO-FeO-SiO_2 (WRIGHT, 1982). Isso decorre do fato de que, com a produção de Sn, há redução do teor de SnO_2 das escórias e aumento dos demais componentes. O diagrama em questão é ilustrado na Figura 3.21.

Figura 3.21 - Diagrama de fases CaO-FeO-SiO_2 indicando a composição das escórias de Sn.



Fonte: adaptado de Wright (1982).

As composições foram obtidas por meio da compilação de dados referentes a diversos processamentos ao redor do mundo por cerca de um ano realizadas por Wright (1982). Na

Figura em questão, (1) representa as primeiras escórias decorrentes da redução do concentrado de Sn; (2) representa as segundas escórias, ou seja, aquelas obtidas pelo reprocessamento das primeiras; (X) representa as segundas escórias que poderiam ser obtidas sem adição de CaO e (Y) representa a composição que seria obtida pela substituição estequiométrica de FeO por CaO.

À medida que o concentrado de Sn é processado, há redução do teor de FeO, levando a composição da escória para a parte esquerda do diagrama. Nota-se que a composição mostrada em (2) indica que os operadores miram normalmente uma região de menor temperatura de fusão quando comparado com (Y). Para isso, fazem uso de adições controladas de CaO nessa etapa do processamento. Apesar disso, a opção dos operadores pela região (2) em vez de (X) não pode ser explicada somente pela temperatura de fusão e é relacionada com uma menor viscosidade na região composição (2), em comparação à (X) (WRIGHT, 1982).

Outro ponto relevante acerca da composição das escórias estudadas por Wright (1982) é que a soma dos três constituintes FeO, SiO₂ e CaO fica próxima a 50% do total, o que levanta questionamentos quanto à representatividade desse diagrama para essas escórias. Nota-se que as escórias mostradas na Tabela 3.2 também apresentam diversos óxidos em quantidades significativas em sua composição, de forma que a representação por meio de ternários também se torna complexa. Por exemplo, o ternário que melhor representaria as escórias descritas por autores como Brocchi e Moura (2007), Brocchi *et al.* (2013), Clemente *et al.* (2017) e Garcia (2009) seria o CaO-SiO₂-ZrO₂. Esse diagrama foi mostrado na Figura 3.15, no qual infere-se que as escórias estudadas por estes autores requerem uma alta temperatura para obtenção de fase totalmente fluida, em patamar acima do mostrado no diagrama CaO-FeO-SiO₂ para a 2^a escória. Ademais, o trabalho de Clemente *et al.* (2017) indica que as escórias com alto teor de ZrO₂ não estariam fluidas a 1773 K, o que apontaria alta viscosidade aparente (presença de fases sólidas).

A influência de elementos como Nb₂O₅ ou Ta₂O₅ na temperatura de fusão de escórias de Sn também não foi aprofundada na literatura, de forma que há apenas algumas inferências, como

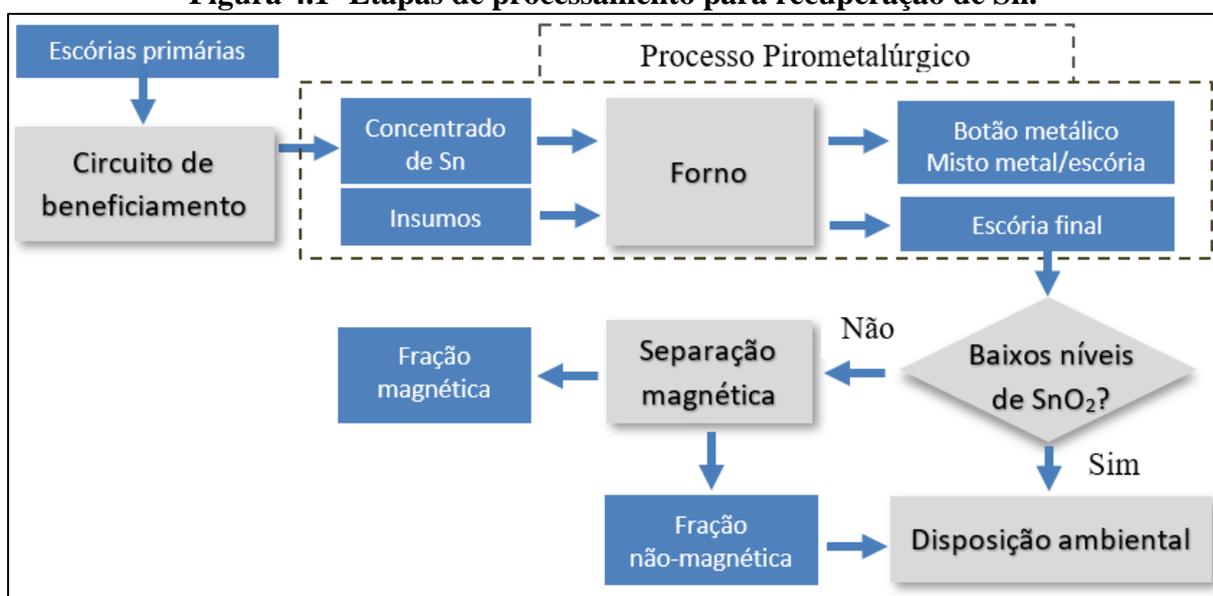
no caso de Wright (1982), que afirma que esses componentes aumentam a temperatura de fusão da escória e requerem maiores temperaturas de processamento. Por fim, também não foram encontrados trabalhos que abordem a influência de teores relevantes de TiO_2 nas temperaturas de fusão das escórias de Sn.

Nota-se que a literatura é restrita acerca da previsão de temperaturas de fusão de escórias de Sn, quando se considera um maior número de óxidos. Atualmente, para a obtenção de cálculos de temperatura de fusão ou de diagramas de fase referentes a sistemas mais complexos, faz-se uso de programas termodinâmicos, como o FactSage. Esses programas permitem obter informações termodinâmicas acerca da escória, assim como traçar diagramas sob diferentes configurações de temperatura, pressão, composição, dentre outros. Ainda assim, naturalmente, tais programas são dependentes da base de dados e dos modelos utilizados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para melhor compreensão do processo, a Figura 4.1 apresenta a rota proposta para recuperação de Sn a partir de escórias. Na parte esquerda da Figura, têm-se as escórias de Sn provenientes de um estoque da empresa metalúrgica “A” localizada na região sudeste do Brasil. Por uma questão didática, estas foram denominadas como “escórias primárias” nessa tese. Conforme informações da empresa metalúrgica “A”, essas escórias ficaram estocadas por anos devido ao inferido baixo rendimento de Sn obtido em reprocessamentos e suspeitou-se estar relacionado com altos teores de ZrO_2 . Nesse contexto, vale ressaltar ao leitor que a definição de baixo rendimento é relativa, pois depende do valor de Sn no momento dessa afirmação, assim como dos custos internos da empresa.

Figura 4.1- Etapas de processamento para recuperação de Sn.

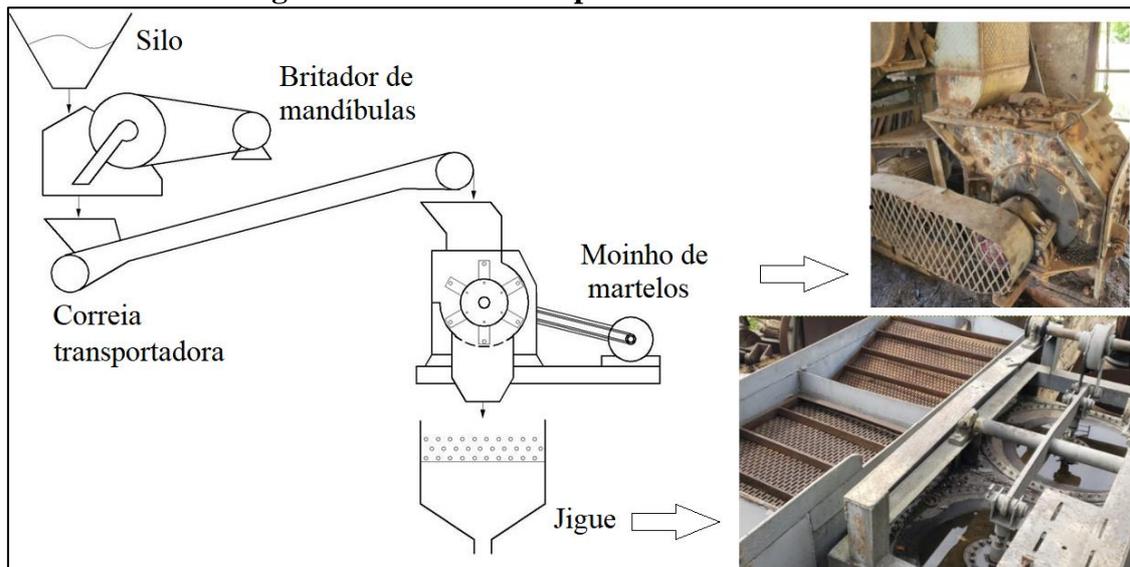


Fonte: o autor.

Para o desenvolvimento do processo proposto, um lote de escória primária de Sn foi submetido a um circuito de beneficiamento mineral na empresa metalúrgica “A”. Esse circuito foi constituído de britador de mandíbulas, moinho de martelos e jig, cujo esquema é disponibilizado na Figura 4.2. Destaca-se que o britador em questão teve sua abertura inferior regulada para cerca de 10 cm e as grelhas do moinho de martelos para 3 mm. O processamento das 25t de Sn no jig obteve um rendimento mássico de 16%, sendo que o rejeito foi

novamente estocado. Já, o concentrado gerado, foi usado como entrada nos experimentos dessa tese. O processamento de um concentrado de Sn, ao invés das escórias primárias, está relacionado com a viabilidade econômica do processo. Em outras palavras, buscou-se aumentar o teor de entrada de Sn no processo pirometalúrgico, uma vez que este requer aporte energético para a fusão e/ou redução dos componentes. Apesar do exposto, é importante mencionar que o presente trabalho focou somente em aspectos técnicos do desenvolvimento do processo, de forma que uma avaliação econômica deste processo deverá ser realizada em trabalhos futuros.

Figura 4.2 - Circuito de processamento mineral.



Fonte: o autor.

Nos testes pirometalúrgicos de recuperação de Sn alguns insumos como redutor e fluidificantes foram utilizados e o processamento foi realizado em forno de resistência de carbono. Entretanto, faz-se a ressalva que 2 testes específicos, que serão detalhados posteriormente, utilizaram de EAF e visaram compreensão de condições operacionais em ambiente industrial.

Os produtos do processo proposto na Figura 4.1 são escória final e uma liga de Sn obtida na forma de botão metálico, depositado no fundo do cadinho. Como será mostrado, esse botão consiste em uma liga FeSn. Ainda, em alguns casos, foi gerado um misto metal/escória, que é indesejável, uma vez que dificulta a coalescência e precipitação das partículas metálicas. A

separação magnética da escória final foi realizada em diversos testes como técnica complementar ao processamento pirometalúrgico. Então, houve obtenção de uma fração magnética, que contém alto teor de Sn, além de outra não-magnética. Idealmente, entende-se que este método deve ser utilizado caso os teores de SnO₂ da escória ainda sejam relevantes. Dessa forma, após a separação, a fração não-magnética poderia ser disposta ambientalmente.

4.1 Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados nos estudos: escória primária, concentrado de Sn, fluidificantes e redutor. A escória primária foi disponibilizada na forma de um lote britado de cerca de 25t pela empresa metalúrgica “A” em fração inferior a 30 cm. Essas encontravam-se estocadas em tambores, como evidenciado na Figura 4.3, e foram então submetidas à concentração mineral no circuito de beneficiamento, com a geração do concentrado.

Figura 4.3 – Escórias primárias antes do beneficiamento mineral.



Fonte: o autor.

Como fluidificantes para o processo pirometalúrgico, optou-se pelas adições de CaO e FeO. Essa escolha foi feita com base em estudos de viscosidade e de diminuição da temperatura de fusão da fase oxidada do concentrado de Sn. Outros fluidificantes como Na₂CO₃ e CaF₂, não foram considerados devido a questões de ordem ambiental, incluindo inferido desgaste de tubulações de filtros, mangas, dentre outros componentes.

O CaO adicionado é proveniente da decomposição de calcário calcítico (CaCO_3), sendo que esse componente já é reportado na literatura de Sn como fluidificante (MANTEL, 1963; DAVEY e FLOSSBACH, 1972; WRIGHT, 1982; CLEMENTE *et al.* 2017; GRAF, 2000). Portanto, ele agiria de forma similar ao sódio na Figura 3.17, quebrando as cadeias poliméricas de SiO_4^{4-} reduzindo assim a viscosidade do líquido.

Carepa de laminação foi utilizada como fonte de FeO. Esse subproduto do processo produtivo do aço é constituído majoritariamente do elemento Fe, além de contaminantes como Si, Mn, Al, dentre outros (CUNHA *et al.*, 2006; BENCHIHEUB, *et al.*, 2010; BAGATINI *et al.*, 2011). O Fe se encontra na forma de wustita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3) (CUNHA *et al.*, 2006; BENCHIHEUB *et al.*, 2010; BAGATINI *et al.*, 2011; SHADID *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2021). Segundo CUNHA *et al.* (2006) e Bagatini *et al.* (2011), a fase majoritariamente presente na carepa é o FeO. Esse componente também possui reconhecido efeito de diminuição da viscosidade das escórias (VEREIN EISENHÜTTENLEUTE, 1995).

Com relação ao redutor carbonáceo, utilizou-se de carvão vegetal. Todos os insumos, ilustrados na Figura 4.4, são originários do estado de Minas Gerais e foram fornecidos pela empresa metalúrgica “A”:

Figura 4.4 - Carvão vegetal, calcário calcítico e carepa de laminação utilizados.



Fonte: o autor.

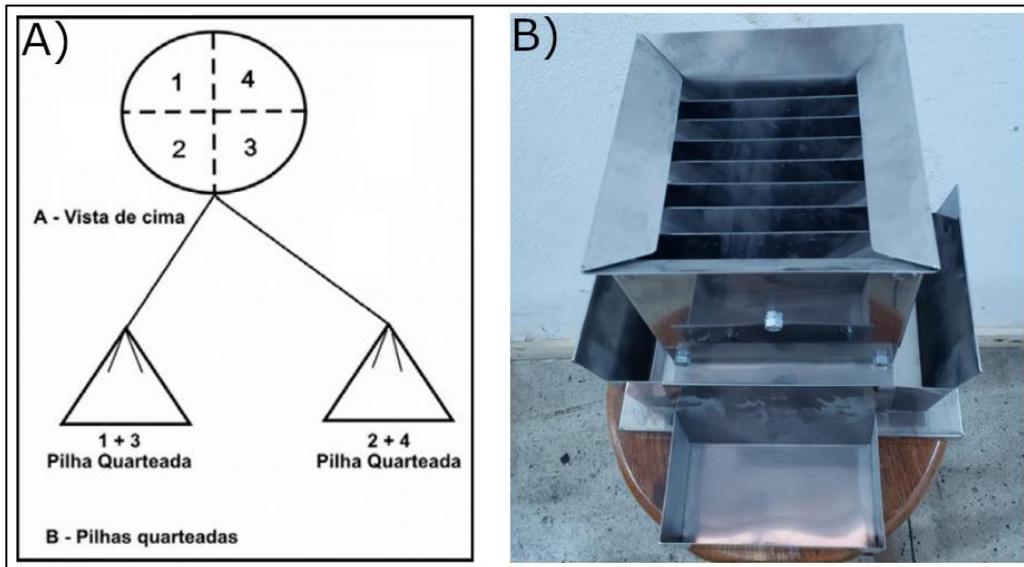
Calcário e carepa foram analisados por EDXRF em equipamento localizado na empresa metalúrgica “A”. Já, %C do carvão vegetal, foi analisado por meio da norma ASTM D1762-84, em ensaios também realizados na empresa metalúrgica “A”.

4.2 Amostragem e preparação das amostras

Antes do processamento no jig, foram coletadas duas amostras de escória primária britada em região onde essa se encontrava aparentemente limpa, ou seja, onde havia uma matriz vítrea sem a presença aparente de inclusões metálicas. Ademais, também foram coletadas duas amostras de inclusões metálicas que puderam ser extraídas manualmente. O objetivo dessa coleta direcionada foi o de compreender preliminarmente as composições da fase oxidada da escória primária e de suas inclusões metálicas.

O concentrado de Sn foi retirado diretamente do jig e cerca de 100 kg foram quarteados manualmente por meio do método de pilhas cônicas, gerando-se ao fim uma amostra de cerca de 10 kg de material. Para esse quarteamento, primeiramente, a região onde o concentrado de Sn seria quarteado foi devidamente limpa. Em seguida, o material foi manualmente homogeneizado com uso de pá e alocado na forma de uma pilha cônica. Essa pilha foi dividida em quatro partes de mesmo tamanho. A partir da pilha original, formaram-se duas pilhas menores. Esse procedimento foi realizado conforme ilustrado na Figura 4.5A e nele, umas das pilhas menores recebeu material proveniente da região 1 e 3, e a outra, da região 2 e 4. Então, descartou-se uma das pilhas menores e o processo de homogeneização e quarteamento foi repetido com a outra pilha menor até a obtenção do tamanho requerido da amostra:

Figura 4.5 – A) Quarteamento de amostra em pilha cônica B) quarteador Jones.



Fonte: A) adaptado de Da Luz *et al.* (2010) e B) o autor.

Em seguida, utilizou-se de quarteador Jones, exposto na Figura 4.5B, para reduzir o tamanho da amostra para cerca de 3 kg. Em seguida, especificamente para essa tese, essa amostra de concentrado foi moída com uso de moinho planetário e peneirado em 0,5mm. Toda a massa retida na malha foi novamente moída, até que o material estivesse totalmente passante. Então, os 3 kg de concentrado de Sn moídos foram utilizados para realização da caracterização e experimentos.

Para os testes pirometalúrgicos, assim como para a caracterização, calcário, carvão e carepa foram moídos separadamente em moinho planetário previamente descontaminado até que atingissem granulometria conforme especificação do método de análise/processamento. Procedimentos mais específicos serão detalhados durante apresentação das técnicas e procedimentos.

4.3 Caracterização dos materiais

As técnicas de caracterização física e química usadas em cada etapa do processo estão descritas na Figura 4.6. Acerca da escória primária, essas foram inspecionadas visualmente e as amostras extraídas de sua fase oxidada, assim como as inclusões metálicas foram analisadas por EDXRF.

Figura 4.6 - Técnicas de caracterização utilizadas para cada material.

Escória de Sn primária	Concentrado de Sn	Escória final / Fração não-magnética / Fase Mista	Botão metálico / Fração magnética
<ul style="list-style-type: none">• Inspeção visual• EDXRF	<ul style="list-style-type: none">• EDXRF• Titulação iodométrica• Microanálise• TIMA-MIRA• Análise granuloquímica	<ul style="list-style-type: none">• EDXRF• Titulação iodométrica• Cálculos de temperatura de fusão, percentual e composição das fases metálicas e oxidadas• Medição de temperaturas de fusão	<ul style="list-style-type: none">• EDXRF• Titulação iodométrica• Inferência de temperatura de fusão

Fonte: o autor.

O concentrado de Sn foi analisado por meio de EDXRF, titulação iodométrica para Sn (visando maior precisão de análise), microanálise no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e por um sistema automático de análise mineral, denominado TIMA-MIRA. Essas duas últimas técnicas foram utilizadas com a finalidade de buscar melhor compreensão da distribuição de fases presentes. Por fim, uma análise granuloquímica do concentrado foi realizada para verificar se haveria concentração de partículas metálicas ou de algum componente específico em determinada faixa granulométrica.

Escória final, fração não-magnética e fase mista metal/escória (fase mista) foram analisadas por EDXRF e titulação iodométrica para Sn. Ambos os ensaios foram realizados na empresa metalúrgica “A”. Ainda, utilizou-se de estudos termodinâmicos com o *software* FactSage 8.0 para determinação de temperaturas de fusão, assim como percentuais e composições das fases líquidas e sólidas foram calculados. Diagramas de fase foram também traçados para reforçar as

conclusões anteriores. Por fim, os botões metálicos e as frações magnéticas foram caracterizados por EDXRF e titulação iodométrica para Sn. Foi também possível inferir sobre a temperatura de fusão das fases metálicas com uso de diagrama de fase do sistema Fe-Sn.

Ressalta-se ainda que, após a realização de todos os experimentos pirometalúrgicos com uso do forno de resistência de carbono, algumas escórias finais e frações não-magnéticas foram submetidas a forno de amolecimento e fusão para quantificação de suas temperaturas de fusão. Ambos os fornos se localizam no LAPSIM (Laboratório de Pirometalurgia e Simulação Computacional). Embora esta abordagem tenha sido realizada de forma preliminar, seus resultados também serão expostos nesse trabalho.

Diversas técnicas utilizadas para a caracterização são descritas a seguir, incluindo etapas mais específicas de preparação de amostra. Outros métodos, como a avaliação termodinâmica, assim como os ensaios para determinação de temperatura de fusão serão descritos em tópicos separados em sessão posterior.

4.3.1 Titulação iodométrica

A análise de Sn pode ser realizada por meio de um método volumétrico denominado titulação iodométrica. O presente trabalho utilizou metodologia reportada por Price e Smith (1987), que coincide em diversos aspectos com os procedimentos já adotados por pelo menos 2 produtores de Sn brasileiros, cujos procedimentos foram avaliados pelo autor. As análises foram conduzidas no laboratório da empresa metalúrgica “A”, sob supervisão integral do autor. Nesta seção, reporta-se o procedimento utilizado e, no Apêndice A, constam informações adicionais sobre o método, incluindo esquemas de algumas etapas e suas limitações.

A amostra a ser analisada foi previamente seca por 24 horas em estufa a 373 K, triturada em moinho planetário (menor que 0,074mm) e cuidadosamente homogeneizada. Então, essa foi quarteada com uso de quarteador Jones para cerca de 5g. Em seguida, pesou-se 0,5000g da amostra em balança analítica (foi usado modelo AG200 da empresa Gehaka). Essa quantidade foi transferida para um cadinho de zircônio juntamente com 1,5g de carbonato de sódio, 6g de

peróxido de sódio (sendo 1g usado de cobertura). Aqueceu-se em bico de Bunsen até fusão completa da amostra (cerca de 60 minutos). Em seguida, aguardou-se resfriamento (que dura cerca de 10 minutos), transferiu-se o cadinho com a massa para um béquer de 400 ml, no qual foi adicionado 100 ml de água deionizada para lixiviação. Acidificou-se a solução com 70 ml de solução de HCl e aguardou-se por cerca de 10 minutos. Em seguida, lavou-se bem o cadinho dentro do béquer com água deionizada, inspecionando para verificar se houve total dissolução da amostra. Por fim, o cadinho (já limpo) foi removido do béquer.

No próximo passo, adicionaram-se 3g de pó de ferro e aqueceu-se a aproximadamente 343 K para que haja dissolução. Antes que todo o pó se dissolvesse, filtrou-se a solução com uso de um funil de vidro e algodão. O algodão foi alocado no fundo do funil de forma a reter partículas sólidas, enquanto a solução passou para um Erlenmeyer de 1000 ml. Então, lavou-se o béquer com uma solução de 2% HCl e reservou-se o filtrado. Em seguida, o algodão foi alocado no béquer e o resíduo retido foi dissolvido com 30ml de solução de HCl concentrada, no qual também foi adicionado 0,5g de KCl. Em seguida, aqueceu-se a solução até que a fração sólida (precipitado) fosse dissolvido. Deixou-se a solução resfriar, adicionaram-se novamente 3g de pó de ferro, aqueceu-se a aproximadamente 373 K e, antes que todo o pó se dissolvesse, filtrou-se a solução com uso de um funil de vidro e algodão. O Erlenmeyer (que já continha o primeiro filtrado) recebeu também o segundo filtrado. Lavou-se bem o béquer com solução de 2% HCl e, por fim, diluiu-se com água deionizada até um volume total de 300ml de solução.

No passo seguinte, preparou-se antecipadamente uma rolha com mangueira de borracha adaptada, cuja extremidade se encontrou mergulhada em uma solução de bicarbonato de sódio. Adicionaram-se 20 ml de solução concentrada de HCl e 3g de Al metálico (usou-se uma fita de Al). Em seguida, o Erlenmeyer foi vedado com a rolha e a reação de oxirredução ocorreu de forma espontânea. Quando a reação se encerrou, acrescentaram-se mais 40 ml de solução concentrada de HCl e 0,5 g de Al metálico. O Erlenmeyer foi então novamente vedado com a rolha e a reação ocorreu novamente. Quando a reação se cessou, ferveu-se a solução para que Sn precipitado se dissolvesse. Em seguida, resfriou-se o Erlenmeyer com água, tomando-se

sempre cuidado para que a extremidade da mangueira de borracha estivesse mergulhada na solução de bicarbonato.

Após o resfriamento da solução reagida, que contém o Sn, preparou-se uma bureta com uma solução de iodato de potássio. Então, retirou-se a mangueira que vedava a entrada de oxigênio da solução que contém o Sn e acrescentaram-se 5 ml de solução indicadora de amido, que foi previamente preparada. Por fim, titulou-se até obtenção uma coloração azul/violácea na solução presente no Erlenmeyer. O estanho foi calculado pela eq. 4.1:

$$\%Sn = \frac{Título * Fator * 100}{Peso da amostra} \quad (4.1)$$

Cálculo do fator: o fator foi calculado com base em uma titulação realizada com amostra padrão, na qual foi utilizado 0,4g de liga de Sn com cerca de 99,9% Sn. Esse material foi dissolvido em 30ml de solução concentrada de HCl (morna) e uma solução de 0,1% de tricloreto de antimônio. O procedimento de titulação descrito foi utilizado. Em seguida, aplica-se a eq. 4.2. Esse fator foi determinado como sendo 1,012:

$$Fator = \frac{Peso do padrão}{Título do padrão} \quad (4.2)$$

Preparação da solução de iodato de potássio: 5,998g de iodato de potássio foram dissolvidos em água. Então, adicionaram-se 2g de hidróxido de sódio e diluiu-se a solução para 1l. Com essa solução, espera-se que 100 ml de titulante sejam equivalentes a aproximadamente 1g de Sn.

Preparação da solução de bicarbonato de sódio: pesaram-se 115g de bicarbonato de sódio em um béquer de 1000ml. Em seguida, avolumou-se em um balão de 1000 ml. Levou-se à chapa para dissolver todo o bicarbonato de sódio, deixando-se esfriar em seguida.

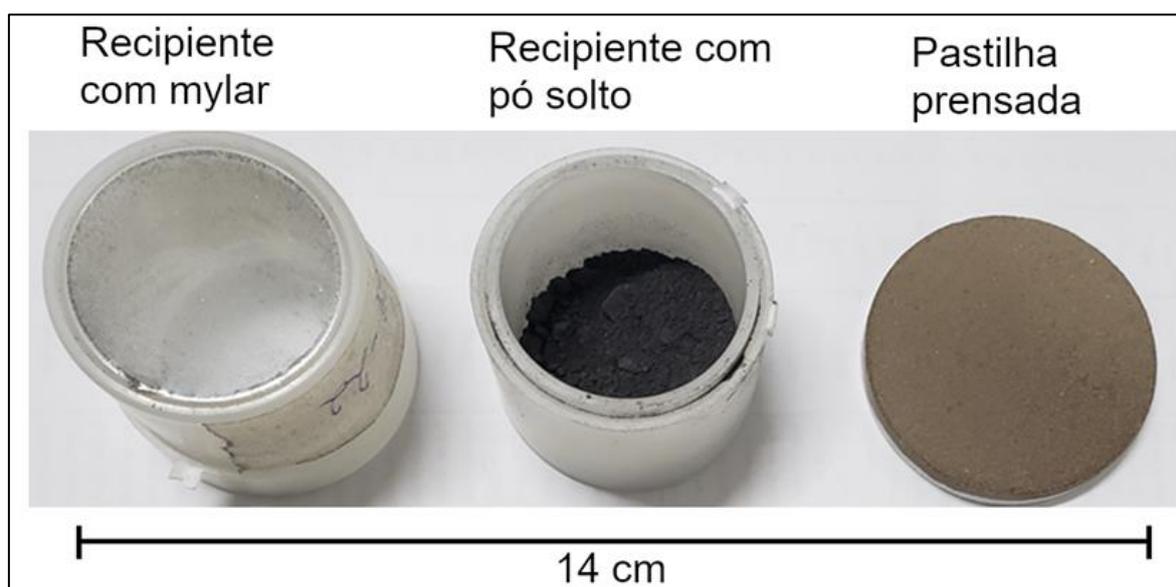
Preparação da solução indicadora de amido: pesou-se 10g de amido de milho. Transferiu-se para um béquer de vidro de 1000 ml com água deionizada e fervida. Acrescentaram-se 2g de hidróxido de sódio. Deixou-se ferver e, em seguida retirou-se da chapa, aguardando-se o resfriamento. Avolumou-se para balão de 1000ml e homogeneizou-se.

4.3.2 Fluorescência de raios-x

O processo de análise compreende a preparação da pastilha prensada, leitura e quantificação no aparelho de EDXRF. Todas as análises foram conduzidas pelo próprio autor no laboratório da empresa metalúrgica “A”. As pastilhas foram confeccionadas com material moído em moinho planetário e peneirado em 0,074mm. A fração retida foi novamente moída e peneirada, até que todo material fosse passante nessa malha. Foram utilizados 4,5 g de amostra em cada pastilha e 0,6g de aglomerante Cera Wax Ceridust, conforme instruções do fabricante do equipamento de EDXRF. Esses materiais foram manualmente homogeneizados e em seguida prensados sob um fundo de ácido bórico, usado para dar consistência mecânica e tamanho homogêneo à pastilha. O aglomerante e o substrato de fundo não são lidos na análise, pois o equipamento não faz leitura de boro ou carbono. A prensagem da pastilha ocorreu em prensa de 20 toneladas, em tempo padronizado de 10s.

Apenas uma amostra, de pó de filtro, foi analisada na forma de pó solto, com uso de um filme de plástico “mylar” de 6 μ m. Esse filme não é lido pelo equipamento e seu uso foi necessário pois o pó de filtro não permitiu a confecção de pastilhas com resistência mecânica suficiente. Essas ficaram quebradiças, o que imputa risco ao aparelho de EDXRF. O recipiente com o mylar, o mesmo recipiente com o pó solto apoiado sobre o mylar e a pastilha prensada são apresentados na Figura 4.7:

Figura 4.7– Pó solto com uso de Mylar e Pastilha prensada.



Fonte: o autor.

A análise por EDXRF foi realizada no aparelho Epsilon 3XL da empresa Malvern Panalytical, que é mostrado na Figura 4.8. Foi utilizado o módulo semiquantitativo Omnian para compreensão dos diversos elementos presentes e as análises ocorreram sob atmosfera de gás hélio, para maior precisão de elementos leves, como no caso do Si. A quantificação dos elementos foi realizada em modo elementar para o concentrado, para a fração magnética e para o botão metálico. Apenas escória final, fração não-magnética e fase mista foram quantificados na forma de óxidos, para permitir comparação com a literatura e realizar inferências com base em diagramas de fase. Vale ressaltar que a quantificação considera a presença de Fe_2O_3 e SnO_2 por padrão do equipamento, sendo que Fe e Sn não se encontram necessariamente nessa forma. Para melhor comparação com a literatura, Fe_2O_3 foi convertido para FeO manualmente.

Figura 4.8 - Aparelho utilizado para análise por EDXRF.



Fonte: o autor.

Os resultados obtidos para o concentrado não foram normalizados e o oxigênio presente foi calculado pela diferença. Esse fato ocorreu justamente para demonstrar que esse material se trata de uma mistura de óxidos e metais. Já com relação aos resultados obtidos para as demais saídas, foram normalizados para 100%. Detalhes sobre a quantificação do teste preliminar de separação magnética do concentrado (antes do processamento metalúrgico) serão explicados na seção 4.4, para não confundir o leitor.

Com relação às análises de Sn, a não ser que explicitamente informado no texto, o resultado de Sn ou SnO₂ do EDXRF foi desprezado e foi considerado somente o valor de Sn (ou SnO₂ equivalente) obtido por titulação iodométrica. O valor obtido não foi normalizado para evitar distorções desnecessárias. Essa escolha é justificada pelo fato de que a titulação é um método quantitativo, enquanto no EDXRF usou-se o módulo semiquantitativo. Adicionalmente, acrescentou-se o símbolo (T) nas tabelas de resultados de análise, para indicar que o Sn foi determinado pela titulação iodométrica.

4.3.3 Microanálise e sistema automático de análise mineral

A identificação e quantificação das fases foi realizada por meio de sistema automático de análise mineral, denominado TIMA-MIRA. Esse sistema é formado por um *software* (TIMA - *Tescan Integrated Mineral Analyzer*), que realiza tanto a análise dos dados quanto o controle da varredura, e pelo MEV MIRA3 FEG-SEM da Tescan, que possui um canhão de elétrons de emissão de campo (FEG - *Field Emission Gun*), com dois detectores de EDS (SILVA, 2014). Com relação à técnica, é importante destacar que seu sucesso depende de boa integração entre as análises por EDS e imagens por elétrons retroespalhados (*Backscattered electrons* ou BSE), pois enquanto os espectrômetros mapeiam os espectros de raios-x para os elementos da amostra, o MEV traça as imagens por BSE, auxiliando na identificação e quantificação das fases minerais presentes. Ainda, o tom de cinza da imagem gerada por BSE pode ser diretamente relacionado a um mineral de número atômico médio definido (FANDRICH *et al.*, 2007; GU, 2003; SAMPAIO, 2016). Em outras palavras, os tons de cinza da imagem permitem verificar diferenças de fases presentes, assim como heterogeneidade de composição do material.

Para a realização da microanálise e quantificação das fases das amostras desse trabalho, foi utilizado MEV MIRA3 FEG da fabricante Tescan. Esse microscópio se localiza no laboratório Nanolab, na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Na Figura 4.9, a seguir, expõe-se uma foto do equipamento. Para as análises em questão, o concentrado, que havia sido moído e peneirado em 0,5 mm, foi embutido em resina de epóxi para observação da seção polida. As pastilhas foram confeccionadas com 30 mm de diâmetro e 15 mm de altura. Foram analisadas 2 pastilhas do mesmo material, que foram denominadas Am1 e Am2. Com relação à microanálise, 4 regiões das amostras foram analisadas por EDS, de forma aleatória, com 4 aumentos diferentes, 1000X, 500X, 200X e 100X. Visou-se por meio dessa técnica detalhar alguns aspectos texturais das amostras. Naturalmente, devido à ausência de curvas para os elementos considerando o material em questão, tomam-se os resultados como semiquantitativos. Ademais, o oxigênio presente foi determinado pelo balanço dos elementos.

Figura 4.9 – MEV da fabricante Tescan equipado com o sistema TIMA-MIRA.



Fonte: o autor.

Foram realizadas duas análises com a resolução de $3\mu\text{m}$ cada, uma análise com definição mais baixa em toda a área da amostra Am1 e em cerca de metade da amostra Am2 e outra em 9 campos de ambas, com alta definição. Nas análises com baixa definição, foram realizadas as quantificações e nas com alta definição as identificações das fases. Com relação à identificação e quantificação de fases, há de se destacar que escórias não possuem fases minerais naturais. Dessa forma, buscou-se associá-las a fases presentes no banco de dados do sistema. Ainda, o sistema também identifica novas fases a partir de padrões encontrados na amostra.

Com o uso das técnicas descritas foi possível: identificar as fases presentes na fase oxidada do concentrado; determinar composição média das fases; quantificar as fases presentes; determinar distribuição de determinados elementos dentre as fases (Sn, Fe, Nb e Zr) e, por fim, quantificar os elementos presentes na amostra.

4.3.4 Análise granuloquímica

Uma análise granuloquímica foi realizada considerando as malhas de 0,5mm, 0,354mm, 0,25mm, 0,149mm e 0,105mm. As amostras foram analisadas por EDXRF e o Sn por titulação iodométrica. Foi objetivada a compreensão sobre a natureza metálica/oxidada de cada fração, assim como sobre a distribuição dos elementos.

4.4 Separação magnética do concentrado

Com relação à separação magnética do concentrado, essa foi realizada para verificar se tal técnica poderia ser aplicada diretamente no concentrado, evitando assim o processo pirometalúrgico. Para isso, o concentrado foi primeiramente seco por 48h em estufa a 373 K. Então, foi espalhado homogeneamente em uma folha A4 e usou-se de um ímã de neodímio de 5300 Gauss envolto em uma folha de plástico. Essa folha serviu como meio de separação entre concentrado e ímã. Uma fração magnética foi extraída, pesada e analisada por EDXRF e titulação iodométrica. Então, pesou-se e analisou-se a fração não-magnética por meio das mesmas técnicas.

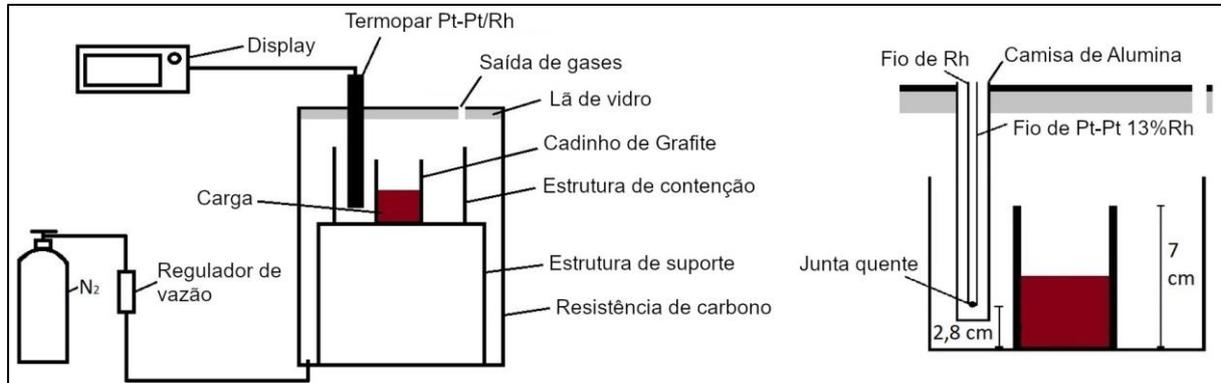
Ressalta-se que, apenas nesse caso, fração magnética e não-magnética foram ambos quantificados em modo elementar, pois houve dificuldade de diferenciação química dessas frações. Em outras palavras, verificou-se que quantificar a fração não-magnética como óxido induziria a um erro na interpretação dos resultados. Esse fato será evidenciado na sessão 5.3.

4.5 Ensaios pirometalúrgicos em forno de resistência e leitos utilizados

Para os experimentos pirometalúrgicos visando recuperação de Sn, foi utilizado forno de resistência de carbono de 40 kVA da marca Ruhrstrat Göttingen, localizado no laboratório LAPSIM (Laboratório de Pirometalurgia e Simulação Computacional), do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFOP. Na Figura 4.10, ilustra-se uma representação esquemática do arranjo experimental, no qual vê-se que o cadinho de grafite referente a cada teste foi inserido em uma estrutura de contenção, e ambos foram posicionados em cima de uma

estrutura de suporte. Ainda, nota-se que nitrogênio foi injetado através da parte inferior da câmara para evitar a oxidação da resistência e de demais estruturas:

Figura 4.10 – Representação esquemática dos equipamentos utilizados nos experimentos pirometalúrgicos.

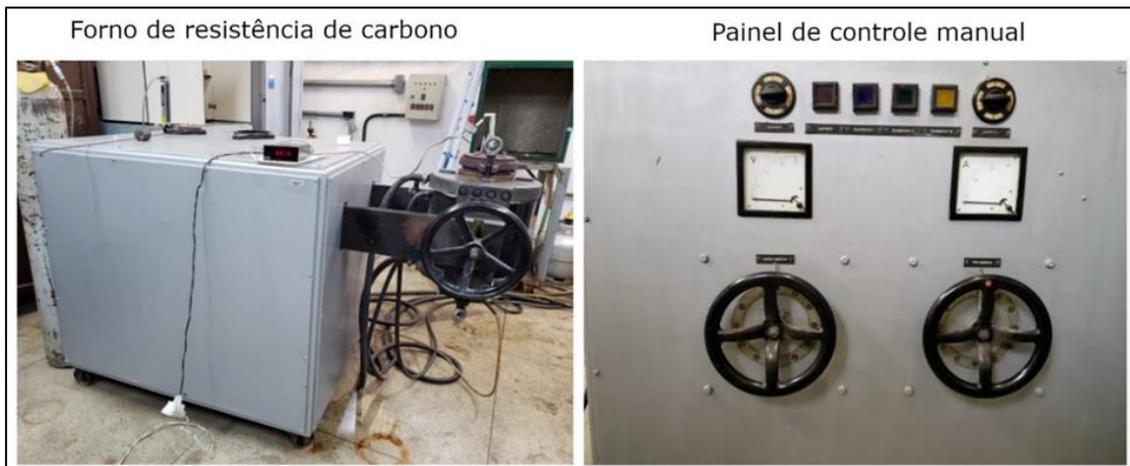


Fonte: o autor.

As temperaturas de teste foram medidas usando um termopar tipo S (Pt-Pt/13%Rh) protegido por uma camisa de alumina e posicionado entre a estrutura de contenção e o cadinho. A junta quente foi ajustada a 2,8 cm do fundo do cadinho, para representar a temperatura na zona de reação. As amostras foram deixadas por 45 minutos nessa temperatura e, ao final de cada teste, o forno foi desligado e o resfriamento conduzido naturalmente por cerca de 4 horas. Por fim, o cadinho foi removido.

Na Figura 4.11 expõe-se uma do forno utilizado e outra de seu painel de controle. A voltagem do forno (e por consequência, sua potência) foi ajustado manualmente por meio das alavancas do painel de controle. Então, utilizando-se os valores indicados pelo termopar, pôde-se realizar controle manual da temperatura com uma precisão de ± 5 K.

Figura 4.11 - Visão geral do forno de resistência de carbono e painel de controle manual.



Fonte: o autor.

A Tabela 4.1 dispõe os leitos utilizados, o objetivo de cada teste, os fluxantes e indica quais testes foram submetidos à separação magnética. A porcentagem de cada adição foi calculada em relação à massa do concentrado de escória. Por exemplo, considerando-se 105g de concentrado, 15% de calcário representaria 15,75g. Ainda, nos testes 4, 8 e 17, houve repetições, que são identificados como “A” e “B”. A motivação dessas repetições será explicada juntamente com os resultados.

Para os testes pirometalúrgicos, todas as entradas, incluindo insumos, foram moídas e peneiradas em 0,5 mm até que 100% do material fosse passante nessa malha. As entradas foram mantidas em mufla a 373 K por ao menos 48h para evitar interferência de umidade nas pesagens/análises. Então, sempre que um teste foi realizado, os materiais foram quarteados com uso de quarteador Jones até a quantidade requerida (conforme leito de fusão) e, em seguida, alocados em um cadinho de grafite. Por fim, foram misturadas manualmente por 10 minutos.

Objetivou-se 105 g de concentrado em cada teste. Porém, em alguns casos foi necessário limitar essa quantidade para se manter uma borda livre no cadinho de cerca de 1,4cm, de forma a evitar que projeções de metal/escória pudessem danificar a resistência de carbono. No teste 1, no qual não houve adição, pôde-se utilizar de 137,208g de concentrado.

Tabela 4.1 – Leitões utilizados nos experimentos pirometalúrgicos em forno de resistência de carbono.

Testes	T (K)	Calcário (%)	Carepa (%)	Carvão (%)	Tipo	Objetivo	Fluxante	Separação magnética
1	1773	0	0	0	Testes Preliminares	Separar fase oxidada e metálica do concentrado	-	Sim
2	1773	15	0	0		Estudar a influência da temperatura na recuperação de Sn na forma de botão metálico	Calcário	Não
3	1673	15	0	0				Não
4A e 4B	1573	15	0	0				Sim
5	1573	30	0	0				Sim
6	1573	45	0	0		Estudar a influência de calcário na coalescência das partículas metálicas		Sim
7	1573	0	15	0	Primeira estratégia de otimização: temperaturas de processamento mais baixas	Estudar a influência de carepa na coalescência das partículas metálicas	Carepa	Sim
8A e 8B	1573	0	30	0		Estudar a influência de calcário e carepa na coalescência das partículas metálicas	Calcário e Carepa	Sim
9	1573	15	10	0				Sim
10	1573	15	20	0				Sim
11	1573	15	30	0				Sim
12	1523	15	10	0				Sim
13	1473	15	10	0				Sim
14	1473	15	20	0				Sim
15	1473	15	30	0				Sim
16	1573	15	10	0				Não
17A e 17B	1573	15	20	0				Estudar a influência de calcário e carepa na recuperação de Sn na forma de botão metálico
18	1573	15	30	0			Não	
19	1773	15	0	6	Segunda estratégia de otimização: temperaturas de processamento mais altas	Simular processo de recirculação de escórias primárias de Sn	Calcário	Não
20	1773	15	10	2,04		Reduzir eventual SnO ₂ ainda presente na escória primária e aumentar a coalescência e precipitação das partículas por meio de redução da carepa adicionada.	Calcário e Carepa	Não
21	1773	15	20	4,08				Não
22	1773	15	30	6,12				Não
23	1773	15	20	8,16				Não
24	1773	15	30	12,24				Não

Fonte: o autor.

Os testes 1-6 foram considerados como preliminares, pois forneceram informações relevantes sobre as condições operacionais e seus resultados permitiram traçar estratégias para otimização do processo, tanto em temperaturas mais baixas (testes realizados a 1473-1573K) ou mais altas (1773K).

O teste 1 consistiu em refusão do concentrado a 1773 K, temperatura escolhida por ser o valor mais alto encontrado na literatura para processamento de escórias de Sn em instalações industriais (WRIGHT, 1982; GRAF 2000; ENCINAS, 2015). O objetivo foi verificar se haveria boa separação metal/escória, assim como permitir uma análise mais representativa da fase oxidada e metálica desse concentrado. Para isto, a escória final foi cuidadosamente moída, utilizando-se de um almofariz, e partículas metálicas foram manualmente extraídas. Ao fim da operação, quando havia apenas partículas metálicas finas, a escória final foi submetida à separação magnética com um ímã de neodímio de 5300 Gauss, obtendo-se uma fração magnética e uma fração não-magnética. Então, uma curva granulométrica foi traçada para melhor compreensão da coalescência da fase metálica considerando malhas de 0,5 a 0,105mm. A composição da fase oxidada foi aproximada utilizando-se a análise da fração não-magnética, como será mostrado nos resultados. Testes seguintes que utilizaram de separação magnética e nos quais foram traçadas curvas granulométricas seguiram o mesmo procedimento.

Os testes 2-6 buscaram compreender a influência da temperatura (entre 1773-1573 K) na recuperação de Sn considerando somente uso de calcário, que é um fluidificante já utilizado na metalurgia do Sn. Curvas de coalescência metálica também foram traçadas para compreensão do efeito da expansão da adição de calcário de 15% para 45%. Com base nos resultados obtidos e em estudos termodinâmicos, foram propostas duas estratégias para otimizar a recuperação do Sn a partir do concentrado. Em ambos os casos, calcário e/ou carepa foram adicionados.

A primeira estratégia foi proposta para temperaturas mais baixas, nas quais não foi possível obter boa recuperação de Sn somente com adição de calcário. Por isto, nos 7-8 explorou-se a influência da adição de carepa e a coalescência metálica foi investigada a 1573 K. Então, os testes 9-15 consideraram adições conjuntas de calcário e carepa entre 1473-1573 K e aspectos

como a influência da temperatura e da variação da quantidade de carepa na coalescência metálica foram estudados. Por fim, foram realizados experimentos (testes 16-18) a 1573 K, visando-se quantificar a recuperação de Sn na forma de botão metálico com a adição dos fluidificantes citados.

O segundo aperfeiçoamento foi proposto para temperaturas mais altas, situação em que já haveria boa recuperação de Sn com adição de calcário. Os testes 19-24 estudaram essa proposta a 1773 K. Enquanto no teste 19 considerou-se apenas uma adição fixa de carvão e calcário (situação similar ao reprocessamento industrial dessas escórias), nos testes seguintes foram estudadas diferentes adições de carepa e carvão, sendo o calcário mantido fixo em 15%. O objetivo foi o de gerar uma escória final com a menor quantidade de Sn possível e que pudesse ser diretamente descartada sem uso de técnica complementar. Para isso, nos testes 20-24, visou-se reduzir o FeO adicionado com consequente formação intencional de fase metálica. Foi levantada a hipótese de que essa maior geração de fase metálica levaria a melhoria da coalescência das partículas metálicas. Considerando-se princípios da Lei de Stokes, a precipitação da fase metálica seria favorecida (DA LUZ *et al.*, 2010). Ademais, a adição de carbono levaria à redução de eventual SnO₂ ainda presente nas escórias primárias, melhorando, em tese, a recuperação de Sn. Por fim, outro fator que poderia influenciar positivamente a recuperação seria a atividade do Sn na liga de FeSn, que é reduzida para níveis mais baixos de Sn (WRIGHT, 1982; KUMAR *et al.*, 1996; ZAITSEV *et al.*, 2004).

Ressalta-se ainda que 7 experimentos foram realizados para adequação experimental. Para mais informações sobre o desenvolvimento da metodologia e sobre esses testes, pode-se consultar o Apêndice B.

Para avaliar o rendimento de Sn dos testes, foi estabelecido um critério quantitativo, mostrado na eq. 4.3. Neste caso, somente a liga no obtida na forma de um botão metálico único no fundo do cadinho foi considerado. Essa escolha se deu devido ao fato de que partículas menores poderiam ficar presas à escória durante o processamento industrial e exigiriam recirculação.

Esta equação foi aplicada somente nos testes em que a escória final não foi submetida à separação magnética:

$$\text{Rendimento Sn (\%)}_{\text{botão metálico}} = \frac{\text{Massa de Sn}_{(\text{botão metálico})}}{\text{Massa de Sn}_{(\text{concentrado})}} \times 100 \quad (4.3)$$

Em testes no qual foi utilizada de separação magnética, aplicou-se a eq. 4.4, em que tanto a fração magnética quanto os botões metálicos são contabilizados:

$$\text{Rendimento de Sn (\%)}_{\text{botão metálico e fração magnética}} = \frac{\text{Massa de Sn}_{(\text{botão metálico e fração magnética})}}{\text{Massa de Sn}_{(\text{concentrado})}} \times 100 \quad (4.4)$$

A eq. 4.5 representa a perda de Sn, enquanto a eq. 4.6 representa a volatilização de Sn:

$$\text{Perda de Sn (\%)} = \frac{\text{Massa Sn}_{(\text{escória final, fração não-magnética ou fase mista})}}{\text{Massa de Sn}_{(\text{concentrado})}} \times 100 \quad (4.5)$$

$$\text{Vol. de Sn (\%)} = 100 - \frac{\text{Massa de Sn}_{(\text{botão metálico, fração magnética, escória final, fração não-magnética e fase mista.})}}{\text{Massa de Sn}_{(\text{concentrado})}} \times 100 \quad (4.6)$$

Embora a volatilização possa ser inferida pela eq. 4.6, preocupou-se em provar que, de fato, o cálculo não estaria retratando somente uma flutuação de análise/amostragem. Inicialmente, tentou-se captar o gás com uso de um sistema de exaustão, com uso de manga filtrante. Porém, após alguns testes, não foi encontrado pó de filtro na manga. Então, verificou-se a formação de uma camada de pó branco ao longo da resistência de carbono, assim como da lâ de vidro. Dessa forma, optou-se por realizar coleta desse pó, cujo resultado será mostrado conjuntamente com os testes preliminares, na seção 5.4.

4.6 Estudos teóricos para otimização das condições de processamento

Iniciou-se esses estudos, que são de natureza majoritariamente termodinâmica, por meio de uma avaliação da estabilidade dos principais óxidos do concentrado. Para isso, traçou-se um

diagrama de Ellingham, considerando-se ainda a formação de $\text{CO}_{(g)}$, que possibilita a avaliação da espontaneidade da redução desses óxidos pelo carbono. Para a elaboração do diagrama em questão, foram utilizados dados de Chase (1998) e, especificamente com relação ao SnO_2 , de Barin (1995).

Em seguida, realizou-se aprofundamento sobre a viscosidade da fase oxidada do concentrado, cuja composição foi obtida através do teste 1. Essa fase representaria então os componentes (óxidos) da escória primária de Sn. Como reportado anteriormente, tentou-se utilizar do *software* FactSage 8.0 para esse estudo, mas seu módulo de viscosidade não possui o componente ZrO_2 . Por isso, fez-se uso de 4 modelos, sendo eles Urbain, Riboud, Iida e basicidade ótica. As fórmulas utilizadas em cada modelo encontram-se na sessão 3.4.3. Para isto, considerou-se a composição da fase oxidada no que tange inicialmente aos elementos CaO e SiO_2 . Essa foi normalizada e avaliou-se a influência de diluições de 15% de ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , MgO , TiO_2 e Ta_2O_5 . O valor da diluição foi escolhido apenas para gerar uma visualização mais pronunciada acerca do efeito da adição dos componentes.

A determinação das temperaturas de fusão da fase oxidada e demais escórias finais/frações não-magnéticas dos testes 1-6 foram inferidas com uso do FactSage 8.0 em trabalho conjunto com o departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES), que detém a licença do *software*.

Ainda, foram também calculadas as percentagens de fases líquida e sólida dos testes citados, assim como suas composições. Alguns diagramas de fase também foram traçados considerando-se os principais componentes da fase oxidada e essa abordagem foi realizada para apoiar às inferências anteriores, assim como avaliar a extensão da fase totalmente fluida. Define-se esta fase como sendo aquela obtida acima da temperatura de fusão da escória, ou seja, quando essa se encontra totalmente fluida. Essa condição, em tese, é aquela na qual a coalescência e precipitação das partículas metálicas seria otimizada, pois não haveria fases sólidas dificultando o contato entre os glóbulos líquidos de fase metálica. Em seguida, visando melhoria do processamento, avaliou-se o uso de diferentes fluidificantes e os efeitos dessas

adições na expansão da região do diagrama correspondente à fase totalmente fluida. As bases de dados FToxid e FactPS foram utilizadas e ressalta-se que essas não continham dados sobre a influência de Nb₂O₅ na temperatura de fusão dos sistemas estudados, o que se torna uma limitação desse estudo. Entretanto, outros componentes como CaO, SiO₂, ZrO₂ e Al₂O₃, além de FeO como fluidificante, também foram avaliados. Por fim, ressalta-se que a influência da adição dos fluidificantes estudados na viscosidade das escórias também foi avaliado, utilizando-se os mesmos modelos citados anteriormente.

Como a adição de FeO é uma nova proposição, optou-se por avaliar a termodinâmica do processo de redução de Sn quando da adição desse fluidificante. Para tal, considerou-se uma simplificação do sistema e avaliou-se somente o equilíbrio Fe-Sn/FeO-SnO. Para isso, fez-se uso de técnicas descritas por Silva *et al.* (2018). Dentre essas, utilizou-se da equação de Gibbs-Duhem, função de Darken, lei de Raoult, além de considerações teóricas sobre equilíbrio de distribuição entre diferentes fases. Por questões didáticas, todas equações utilizadas se encontram no Apêndice C. A fundamentação do modelamento foi desenvolvida com base nos diagramas FeSn disponibilizados por Gao *et al.* (2019) e por Nüssler *et al.* (1979), e pelo diagrama FeO-SnO, disponibilizado por Xu, Hayes e Jak (2012). Por fim, vale destacar que a temperatura de fusão da liga FeSn foi inferida por meio do diagrama de fases de Nüssler *et al.* (1979).

O tempo de precipitação das partículas metálicas no fundo do cadinho também foi investigado. Para isso, utilizou-se da Lei de Stokes, conforme fórmula disponível em Da Luz *et al.* (2010). Essa lei rege o movimento de partículas esféricas (nesse caso, as partículas metálicas) por meio de um líquido viscoso (que seria a fase oxidada). A eq. 4.7 descreve a aplicação dessa lei, na qual V representa a velocidade terminal, ρ_p a densidade da esfera, ρ_f a densidade do fluido, g a aceleração da gravidade, R o raio da partícula (determinado pela análise granulométrica) e μ a viscosidade do fluido:

$$V = \frac{2}{9} \frac{(\rho_p - \rho_f)}{\mu} * gR^2 \quad (4.7)$$

A densidade da liga e fase oxidada do concentrado foi estimada pelo método de Arquimedes com uso de uma proveta de 100 ml com fração não-magnética e fração metálica obtidos no teste 1. Já para a viscosidade, foi considerado o valor médio estimado pelos 4 modelos de viscosidade para a fração não-magnética do teste 1. Então, considerando-se o caminho máximo percorrido entre a borda superior da mistura e fundo do cadinho (altura máxima de 5,6cm), determinou-se o tempo requerido para a precipitação das partículas, com inferida formação de botão metálico no fundo do cadinho. Esse tempo é expresso pela eq. 4.8.

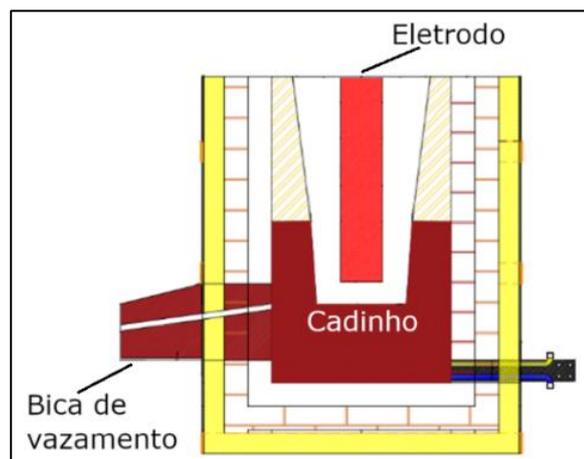
$$t = \frac{5,6cm}{v} \quad (4.8)$$

Aplicaram-se as equações 4.7 e 4.8 ao longo de uma distribuição granulométrica entre 1,5mm-0,053mm (portanto, uma faixa no qual se inclui o concentrado). Dessa forma, o tempo de precipitação para cada tamanho de partícula foi calculado. Por fim, a influência dos fluidificantes CaO e FeO no tempo de precipitação também foi avaliado com 15% de diluição.

4.7 Testes em EAF e medições de temperatura de vazamento de metal e escória

Foram realizados 2 testes em um EAF na empresa metalúrgica “A” constituído por um único eletrodo de 150 kVA com corrente alternada e revestido com pasta carbonácea. A Figura 4.12 ilustra uma representação esquemática do forno utilizado:

Figura 4.12 – Esquema do EAF utilizado nos experimentos.



Fonte: o autor.

Por questões didáticas, os testes realizados foram nomeados como EAF1 e EAF2 para diferenciação dos testes realizados no forno de resistência, que seguem sequência numérica. O forno é o mesmo que processou as escórias submetidas à concentração mineral, gerando o concentrado do presente estudo. Em ambos os testes foi realizado processamento de concentrado de Sn com alto ZrO_2 com uso de calcário como fluidificante. Entretanto, também foi adicionado carvão para redução de eventual SnO_2 , além de garantir condutividade elétrica à carga. Ainda, foi adicionado uma pequena quantidade de areia, que tem a função de manter o eletrodo posicionado próximo ao fundo do cadinho. O leito utilizado em ambos os testes é mostrado na Tabela 4.2. Os valores em questão foram recomendados pela fundição devido à experiência empírica de processamentos anteriores.

Tabela 4.2 - Leito utilizado nos testes realizados no EAF.

Calcário (%)	Carvão (%)	Areia (%)
15%	10%	2%

Fonte: o autor.

No segundo teste foram medidas temperaturas de vazamento de metal e escória durante diferentes corridas. Assim como no primeiro teste, a escória final do processo foi analisada e mostrou-se ser de composição comparável com as escórias estudadas, ou seja, possui alto teor de ZrO_2 , além de componentes em comum como CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , dentre outros. Dessa forma, foi possível comparar as temperaturas medidas com as temperaturas de fusão inferidas pelo estudo termodinâmico e resultados dos experimentos pirometalúrgicos em forno de resistência de carbono. As temperaturas do fluxo (do metal e da escória) foram medidas usando um pirômetro infravermelho da Instrutherm (modelo TI-920) e um exemplo de medição é mostrado na Figura 4.13. Para isso, o pirômetro foi posicionado a 3,2 m do furo de corrida e a mira foi fixada no canal de corrida com o auxílio de um tripé. Foi então traçado um gráfico considerando um valor registrado por segundo. Durante as medições, verificou-se que o fluxo de metal/escória foi intermitente por breves momentos e a temperatura do canal de vazamento do forno acabou sendo eventualmente registrada. Esses valores foram excluídos do gráfico.

Figura 4.13 – Exemplo de medição de temperatura em EAF.

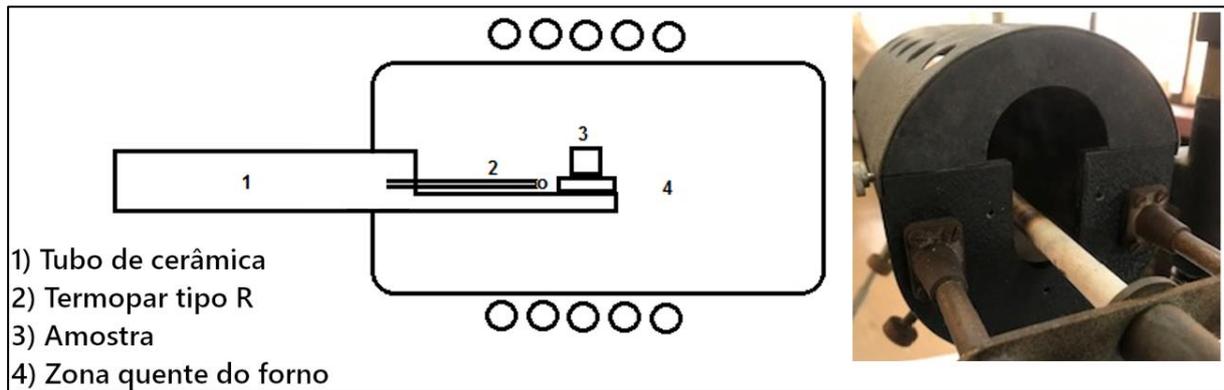


Fonte: o autor.

4.8 Determinação de temperatura de fusão com uso de forno de amolecimento e fusão

O forno de amolecimento e fusão utilizado se localiza no LAPSIM e consiste em uma câmara aquecida no qual amostra é inserida. A resistência utilizada no aquecimento é do tipo Kanthal A1 de FeCrAl, com limite superior de utilização de 1400 °C. Para a realização dos testes, é formado um corpo cilíndrico de 3mm de altura com escória moída em fração menor que 0,074mm. Essa é levemente umedecida com álcool e prensada. Após inserção da amostra na zona quente do forno é programada uma curva de aquecimento de 10 K/min até 1073K e 5 K/min até a finalização do experimento. A temperatura ao qual a amostra é submetida é monitorada através de um termopar do tipo R, posicionado atrás da amostra, o que é ilustrado na Figura 4.14. Ao longo do experimento, o formato da amostra é monitorado por meio de uma câmera acoplada à ocular de um microscópio. À medida que a temperatura aumenta, as extremidades da amostra começam a arredondar e passam a ter formato esférico. Nesse momento, tem-se a fusão do material e, logo em seguida, pode-se ver uma calota esférica sobre a base de apoio, indicando que o material foi fundido. Com isso, determina-se a temperatura de fusão.

Figura 4.14 - Representação do forno de amolecimento e fusão e fotografia do tubo de cerâmica e parte externa da câmara do forno (sem resistências instaladas).



Fonte: o autor.

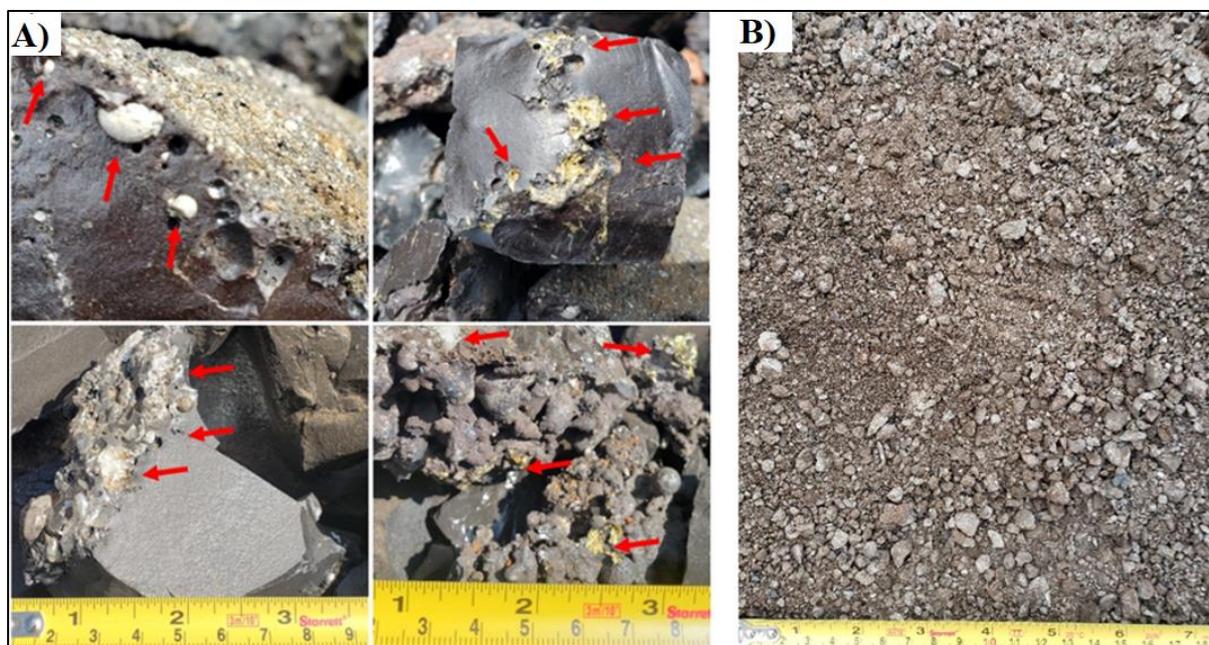
Vale ressaltar que esses testes foram realizados após todos os estudos e ensaios anteriores. Esse fato ocorreu não somente devido à necessidade de geração de amostras sem fase metálica (para determinar a temperatura de fusão das escórias finais/frações não-magnéticas), assim como porque o forno em questão encontrava-se fora de condições de operação. Dessa forma, entende-se que os resultados são tidos como preliminares e requerem ainda maior aprofundamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das escórias de Sn

A inspeção visual das escórias primárias de Sn (ou seja, antes do circuito de beneficiamento) permitiu verificar sua heterogeneidade, na qual fica evidente a presença de fração metálica, envolta em uma matriz vítrea. Na Figura 5.1A, trazem-se alguns exemplos dessas escórias, nos quais foram destacadas fases metálicas visíveis, que são identificadas pelas setas vermelhas. Para comparação, o concentrado gerado consta na Figura 5.1B e possui aparência ferrosa, demonstrando ser enriquecido de fase metálica quando comparado com as escórias primárias.

Figura 5.1 – A) Escórias com presença de fases metálicas oclusas B) Concentrado gerado.



Fonte: o autor.

Com base na Figura 5.1A, pode-se hipotetizar que houve dificuldade de coalescimento e precipitação do metal no fundo do cadinho do forno, levando à oclusão das partículas metálicas. Esse fato levanta suspeitas sobre a influência da viscosidade, assim como da temperatura de fusão da escória primária. As análises das amostras retiradas da matriz vítrea e metálica oclusa são mostradas nas Tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1 - Composição da fase metálica oclusa.

Amostra	Fe (%)	Sn (T) (%)	Si (%)	P (%)	Nb (%)	W (%)	Ti (%)	Ca (%)	Al (%)	Outros (%)
1	77,5	9,1	3,4	2,5	2,1	1,9	0,3	0,2	0,1	2,9
2	74,4	7,8	4,7	1,6	4,9	1,2	0,6	0,4	0,3	4,2

Fonte: o autor.**Tabela 5.2 - Composição da matriz vítrea da escória primária.**

Amostra	SiO ₂ (%)	CaO (%)	ZrO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	FeO (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Ta ₂ O ₅ (%)	SnO ₂ (T) (%)	Outros (%)
3	38,6	23,9	10,3	7,2	3,8	2,1	1,7	1,4	0,6	0,5	9,9
4	38,1	21,9	8,5	6,5	4,3	6,3	2,1	1,4	0,8	1,1	8,3

Fonte: o autor.

A fase metálica consiste em uma liga FeSn contaminada com elementos como Si, P, Nb, Ca, W, Ti, Al, dentre outros, e supõe-se que pode haver óxidos oclusos no metal. Essa inferência parte do princípio de que, no equilíbrio termodinâmico, óxidos como Zr e Ca são de difícil redução. Como o processo não se encontra no equilíbrio, alguns constituintes poderiam de fato ser diluídos na liga. Entretanto, mais considerações que reforçam essa inferência serão expostas na sessão 5.5.1. Ainda, ressalta-se que a presença dessa fase metálica dificulta a determinação do teor de Sn contido nas escórias primárias, uma vez que o Sn acaba por se concentrar nessa fase.

Devido à sua composição, infere-se que essa matriz vítrea da escória primária se trata de sua fase oxidada. Essa matriz possui concentrações elevadas de SiO₂, CaO e ZrO₂, além de teores relevantes de outros elementos como Al₂O₃, Nb₂O₅, dentre outros. Naturalmente, verifica-se que essa composição diverge bastante do sistema CaO.SiO₂.FeO e há baixos teores de SnO₂. A presença de componentes de valor agregado como Nb₂O₅ também é relevante. Apesar disso, optou-se por focar nesse estudo apenas na recuperação de Sn, embora algumas considerações sobre Nb também tenham sido realizadas ao longo do trabalho. Por fim, outro ponto relevante a ser mencionado é a presença de diversos componentes em menores quantidades na fase oxidada, incluindo óxidos de Mn, Na, K, V, Sr, Y, Ba, Yb, W, Ce, Nd ou Eu, que chegam a somar valores próximos a 10% do total.

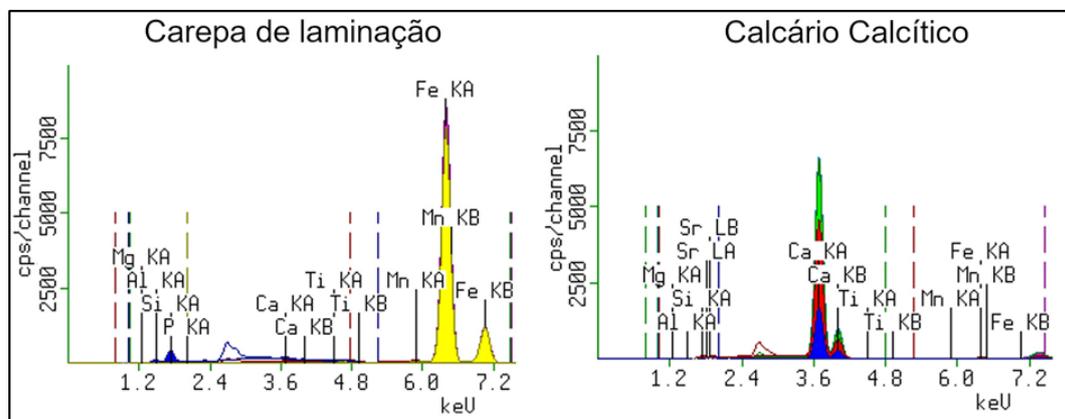
Considerando-se os três principais componentes da Tabela 5.2, a escória primária se aproximaria de um ternário $\text{CaO.SiO}_2.\text{ZrO}_2$, com o somatório chegando a cerca de 70% do total. Nesse contexto, vale notar que Wright (1982) reportou que o somatório dos três principais componentes das escórias de Sn compiladas por ele não ultrapassava 60%. Essas continham majoritariamente CaO , SiO_2 e FeO . Dessa forma, pode-se inferir que tanto as escórias desse trabalho quanto escórias mais tradicionais enfrentam dificuldades em termos de previsão de suas propriedades.

5.2 Caracterização do concentrado de Sn e dos insumos

5.2.1 Caracterização dos insumos utilizados

Os espectros gerados por EXDRF para carepa de laminação e calcário calcítico são mostrados na Figura 5.2. Como esperado, verificam-se picos acentuados de Fe e alguns contaminantes como Mn, Ca e Si para a carepa. Ainda, no caso do calcário verifica-se um pico de Ca e a presença de Si, Al, dentre outros. O modelo matemático do equipamento então quantifica a presença desses elementos de acordo com condições pré-estabelecidas, como a massa da pastilha, o aglomerante utilizado, dentre outros fatores:

Figura 5.2 – Espectros gerados pelo equipamento de EDXRF para carepa e calcário.



Fonte: o autor.

Em seguida, o *software* calcula a composição da amostra, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Composição dos insumos utilizados.

	CaCO ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	C (%)	FeO (%)	Outros (%)
Carvão vegetal	-	-	-	-	77,8	-	-
Calcário calcítico	98,8	0,5	0,1	< 0,1	-	0,1	0,2
Carepa de laminação	-	2,8	1,1	0,7	-	95,0	0,4

Fonte: o autor.

5.2.2 Análise do concentrado por EDXRF e titulação iodométrica

Na Tabela 5.4, mostra-se a composição do concentrado analisado por EDXRF e titulação iodométrica para Sn, o qual revela que a etapa de beneficiamento levou a um teor relativamente alto de Sn e Fe. Além disso, verifica-se a presença de elementos como Si, Ca, Zr, Nb, e Al. Destaca-se ainda o teor de %O estimado, que indica que o concentrado se trata de uma mistura metal/escória.

Tabela 5.4 - Composição do concentrado.

Sn (T) (%)	Si (%)	Ca (%)	Fe (%)	Zr (%)	Nb (%)	Ta (%)	Al (%)	Ti (%)	Mg (%)	Mn (%)	P (%)	Outros (%)	(%) O Estimado
27,0	15,0	9,4	13,4	5,2	3,7	0,7	2,5	0,8	0,5	0,6	0,1	5,6	15,5

Fonte: o autor.

A titulação iodométrica para Sn foi realizada em triplicada no caso do concentrado, visando melhor quantificação de seu valor e esses resultados são mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Análise em triplicata.

Valor 1	Valor 2	Valor 3	Média
26,9	26,9	27,1	27,0

Fonte: o autor.

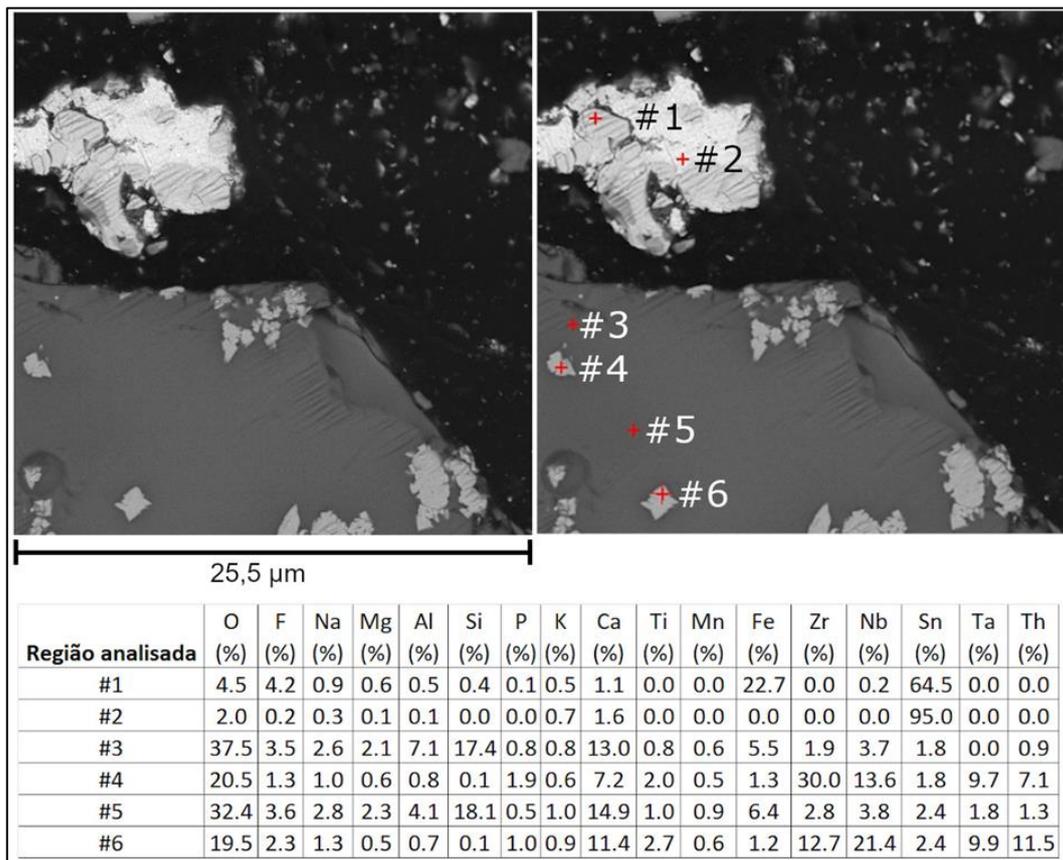
5.2.3 Microanálise do concentrado

Nas figuras apresentadas a seguir, têm-se as imagens e composições pontuais realizadas no MEV. Nas imagens da esquerda vê-se os campos em elétrons retro espalhados e na da direita,

a identificação de cada ponto, cujas microanálises estão nas tabelas abaixo de cada conjunto de imagens.

Na Figura 5.3, mostra-se uma microanálise com ampliação de 1000x, revelando heterogeneidade na distribuição dos elementos. As análises #1 e #2 mostram regiões enriquecidas em Sn, em contraste com as regiões mais pobres, como em #3, #4, #5 e #6. Pode-se inferir que as regiões de #1 e #2 representam, em sua maioria, frações reduzidas (metálicas). Isto é deduzido do baixo teor estimado de oxigênio, bem como da presença dos elementos Fe e Sn, de mais fácil redução em relação a outros óxidos refratários do concentrado. Com base no mesmo raciocínio, as regiões #3, #4, #5 e #6 seriam em sua maioria fases oxidadas e heterogêneas, com altos níveis de elementos como Ca, Si, Zr e Al.

Figura 5.3 - Microanálises pontuais por EDS (aumento de 1000x).

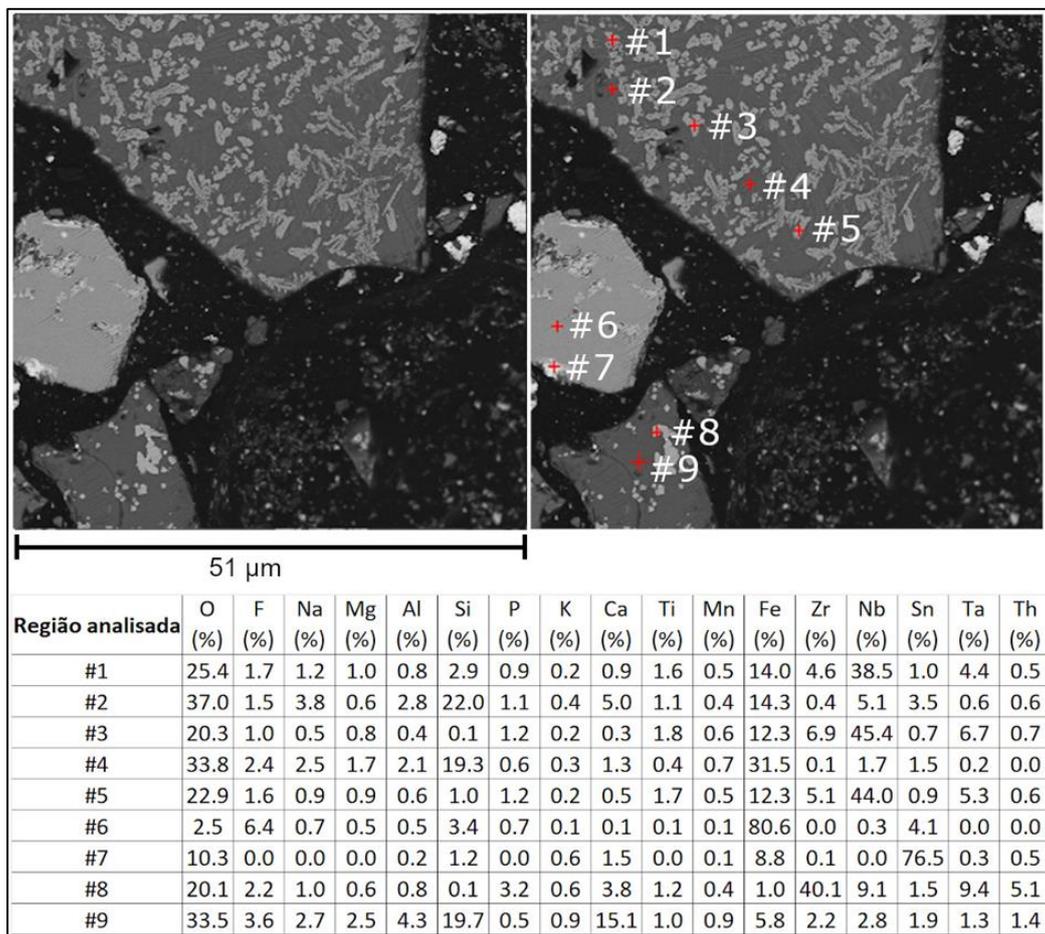


Fonte: o autor

É também interessante notar uma aparente associação entre Nb e Zr, assim como entre Ta e Nb, como exposto nas análises #4 e #6 da Figura 5.3. A presença de fase metálica/oxidada e heterogeneidade de composição também foram verificadas nas Figuras a seguir, assim como as associações entre os elementos citados neste parágrafo. Dessa forma, para facilitar a leitura, expõe-se a seguir apenas destaques das próximas imagens geradas no MEV.

A segunda imagem, Figura 5.4, foi elaborada com aumento de 500x, e também se verificam regiões majoritariamente metálicas, como em #6 e #7, que se infere tratar de liga FeSn. Destaca-se a região das análises #1, #2, #3, #4 e #5, que mostra alto oxigênio deduzido, porém alto teor de Fe, indicando que parte desse elemento estaria também presente em fases oxidadas.

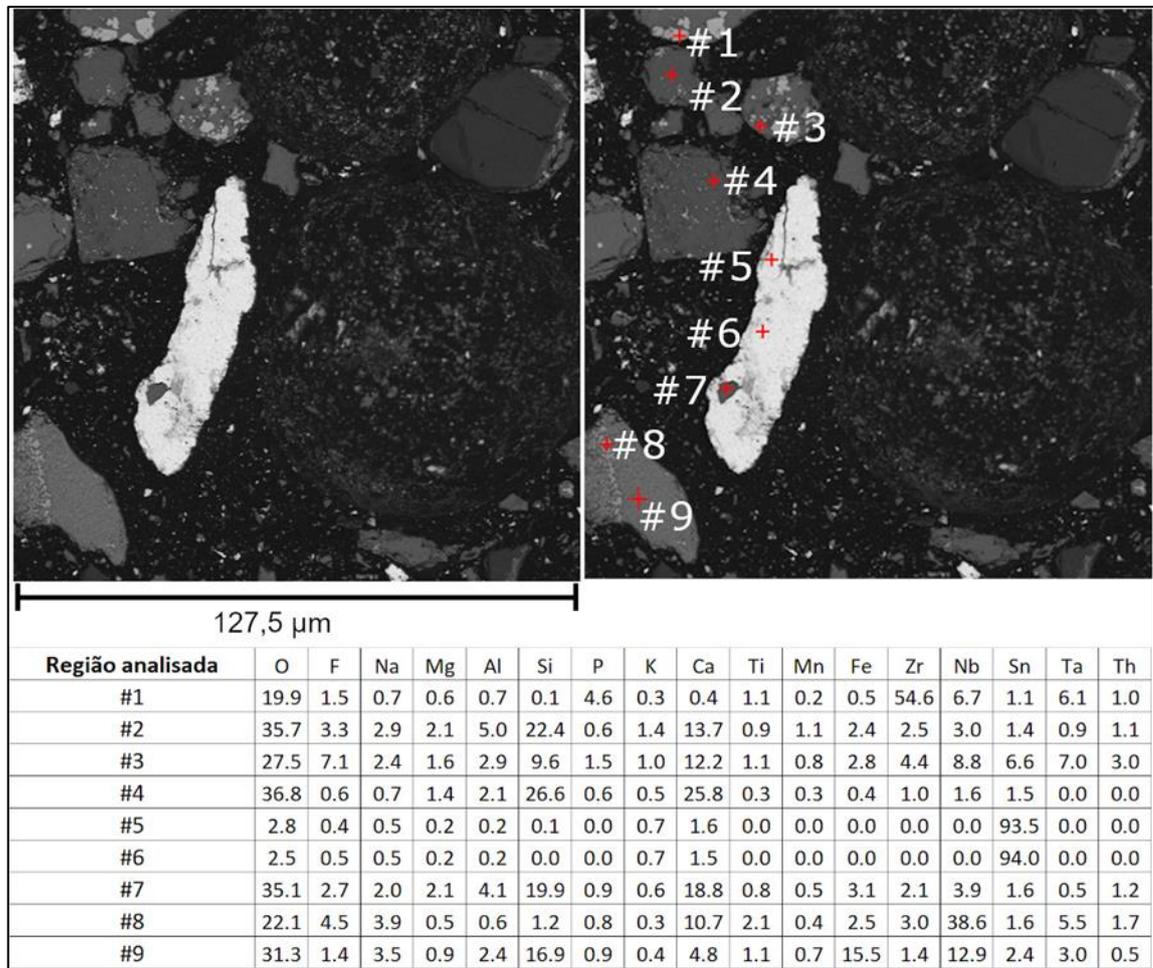
Figura 5.4 - Microanálises pontuais por EDS (aumento de 500x).



Fonte: o autor.

A terceira imagem (Figura 5.5) foi realizada com uma ampliação de 200x. Vê-se uma fase mais clara, representada pelas análises por 5# e 6#. Essa região aparenta ser formada por Sn metálico, o que é explicitado pela ausência do elemento Fe e baixo teor de oxigênio deduzido. Ainda, a análise #7 representa uma inclusão de óxido na liga, o que também é nítido pela análise química.

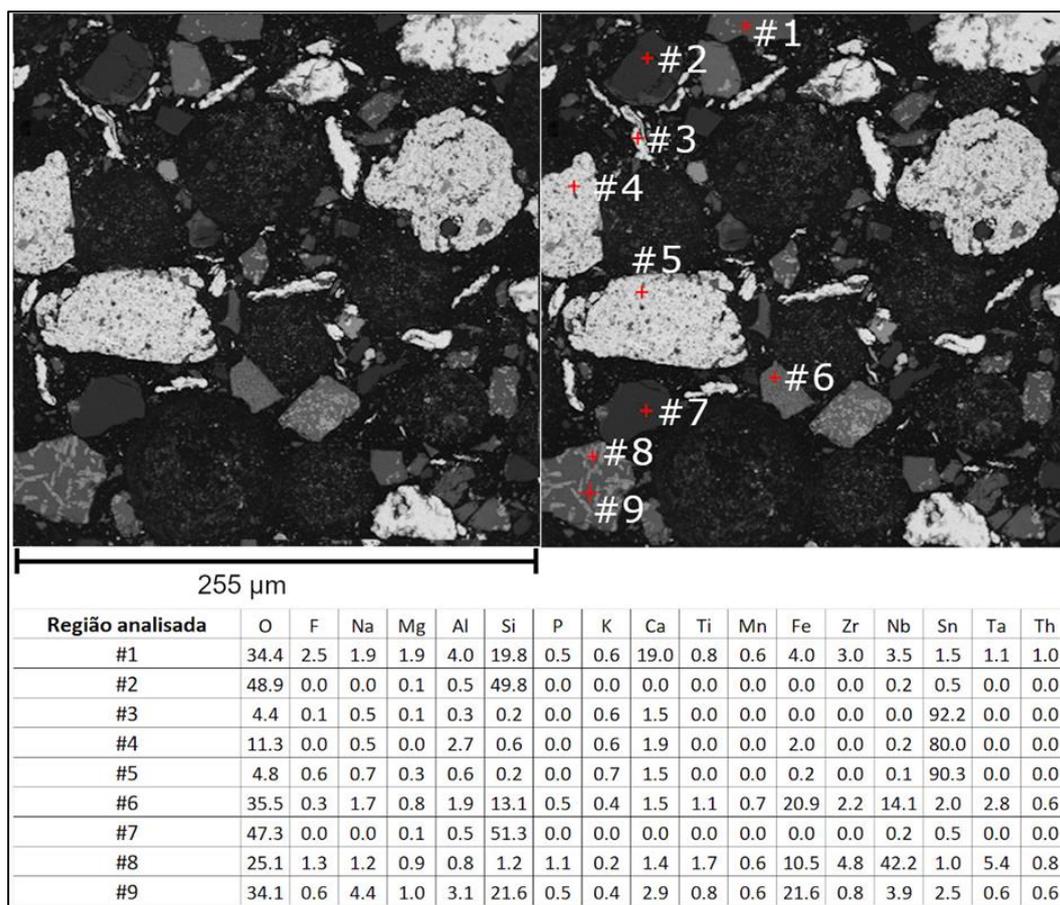
Figura 5.5 - Microanálises pontuais por EDS (aumento de 200x).



Fonte: o autor.

Por fim, analisa-se a Figura 5.6, de ampliação 100x. As análises #2 e #7 aparentam tratar-se de inclusões de sílica. Como areia é usada para forragem de panela durante o vazamento de Sn, é possível que tenha ocorrido algum arraste, o que contribui para diluir o teor de Sn das escórias primárias. A presença de liga de Sn também é evidente nessa imagem, nas análises #3, #4 e #5.

Figura 5.6 - Microanálises pontuais por EDS (aumento de 100x).



Fonte: o autor.

Com base no exposto, pode-se inferir que a escória primária é bastante heterogênea e que a fase da escória denominada inicialmente como vítrea, de fato, é uma fase oxidada. Com relação à fase metálica, verifica-se grande concentração de Sn, seja na forma de Sn metálico ou liga FeSn. Dessa forma, infere-se que a recuperação de Sn desses concentrados deve considerar uma otimização de condições para favorecer o coalescimento e precipitação dessa fase, formando um botão no fundo do cadinho. Ademais, como algumas análises verificaram Sn na forma de liga FeSn, levantou-se a hipótese de que a separação magnética poderia ser utilizada, ao menos de forma complementar ao processo pirometalúrgico, para otimizar a recuperação de Sn. Por fim, em menor proporção, também foi verificada presença de Sn na fase oxidada. Dessa forma, pode-se também otimizar a redução de SnO₂ ainda presente pela adição de carbono.

5.2.4 Identificação e quantificação das fases/elementos presentes no concentrado

A Figura 5.7A foi gerada por BSE para a amostra Am1, na qual cada quadrado possui 1,5 mm de lado. Nota-se heterogeneidade de elementos presentes no concentrado, considerando que quanto mais leve é o elemento identificado pelo MEV, mais clara é a fase na imagem. Ao centro dessa figura, os quadrados em amarelo demonstram as regiões onde foram realizadas as análises em alta definição, utilizadas para a identificação das fases.

Na Figura 5.7B, são ilustrados os mapas de fases obtidos a partir da técnica, sendo que as fases foram coloridas artificialmente. Verifica-se diversas fases identificadas por analogia àquelas presentes no banco de dados do sistema. Há tanto fases oxidadas, como quartzo, augita e hematita/magnetita, quanto fases metálicas como Estanho, Ferro (Sn), Estanho (Fe), dentre outras. Mais imagens geradas, incluindo aquelas da amostra Am2, se encontram no Apêndice D.

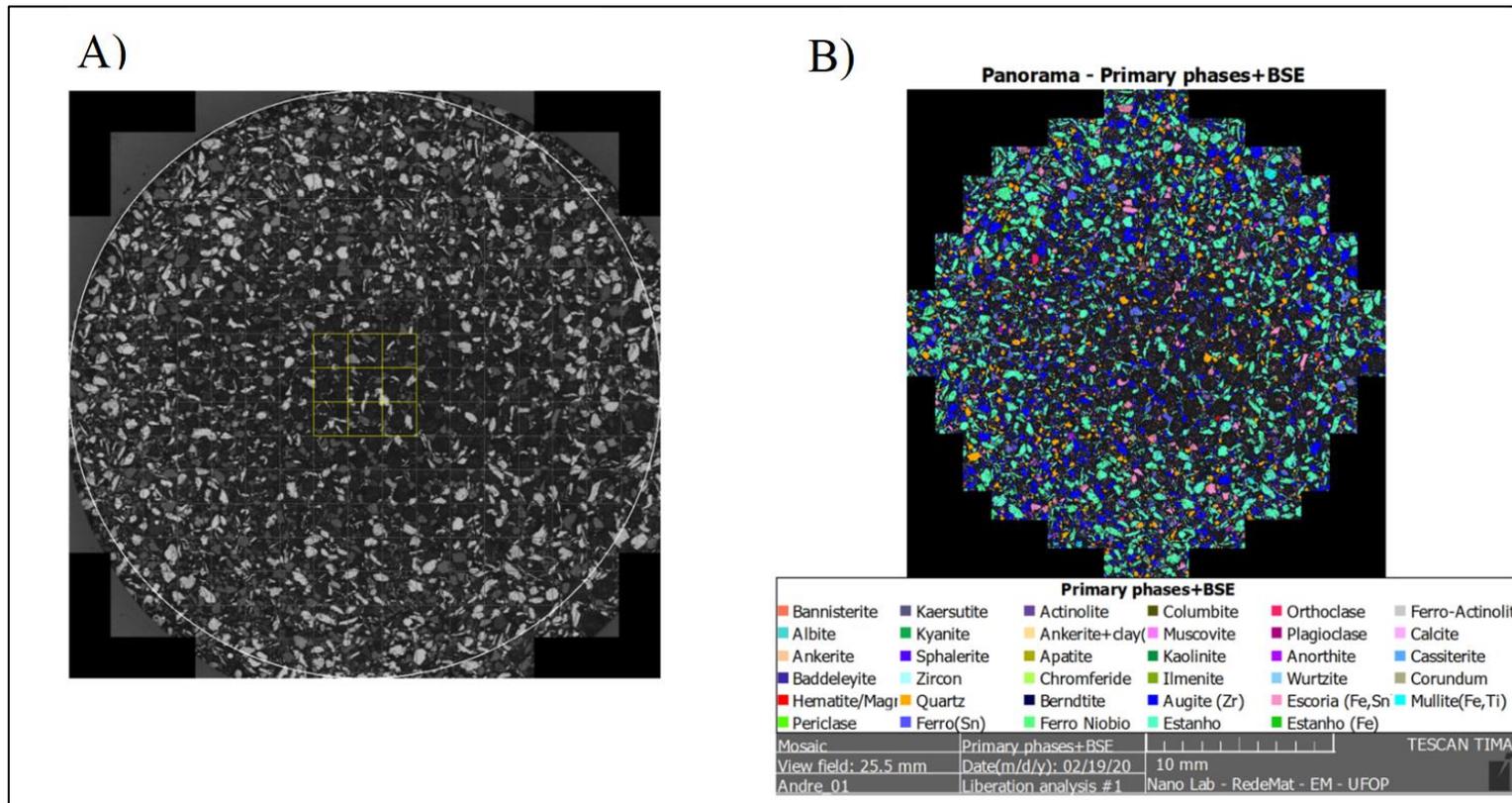
A composição das fases identificadas é apresentada na Tabela 5.6 e, para sua elaboração, foram realizadas análises em grãos das fases principais em cada amostra, das quais extraiu-se uma composição média. Então realizou-se uma média dos resultados encontrados em Am1 e Am2.

Tabela 5.6 - Média das análises realizadas em grãos nas principais fases identificadas.

Principais fases	O (%)	Na (%)	Al (%)	Si (%)	Ca (%)	Fe (%)	Sn (%)	Mg (%)	Zr (%)	Nb (%)	Hf (%)	Ta (%)	Outros (%)
Sn	8,8	0,8	0,7	1,5	1,6	4,0	81,8	-	-	-	-	-	0,7
Sn(Fe)	6,2	0,6	0,5	0,8	1,3	23,1	66,8	-	-	-	-	-	0,6
Augite(Zr)	37,0	2,1	4,1	19,1	18,0	6,9	0,0	1,9	5,1	3,3	-	-	2,5
Escoria(Fe,Sn)	38,0	2,9	3,2	18,4	8,2	18,4	3,6	1,3	0,0	4,8	-	-	1,0
Ferro(Sn)	5,1	0,0	0,0	2,9	2,0	74,4	14,4	0,0	0,0	0,0	-	-	1,2
Cassiterite	18,5	0,0	2,4	4,4	1,8	3,0	68,8	0,0	1,1	0,0	-	-	0,0
Baddeleyite	23,6	0,0	0,0	1,0	3,0	2,0	0,0	0,0	62,8	0,0	7,6	-	0,0
Columbite	28,8	1,3	0,7	2,7	1,0	15,5	0,0	0,8	0,0	41,4	0,0	6,1	1,7
Hematite/ Magnetite	28,1	0,0	1,3	2,2	0,9	62,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2

Fonte: o autor.

Figura 5.7 – A) Imagem da amostra Am1 gerada por BSE B) Fases identificadas na amostra Am1.

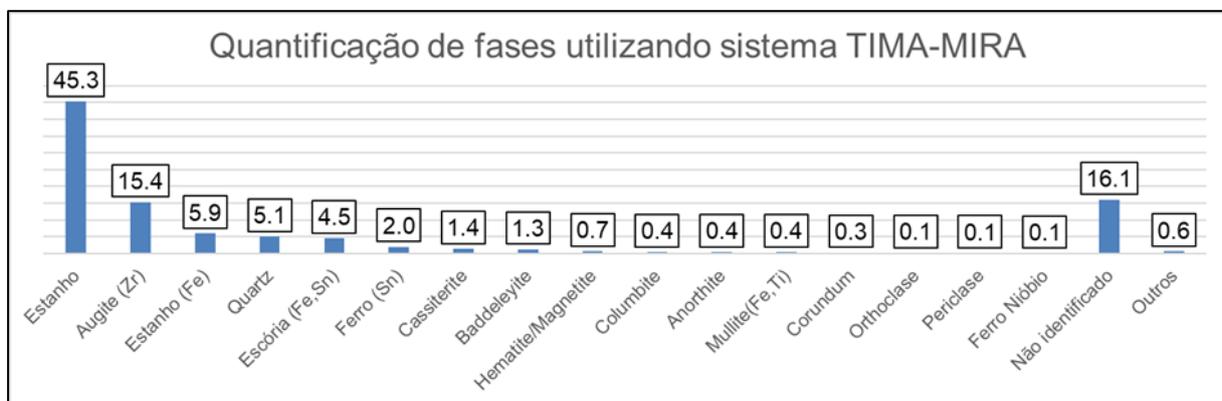


Fonte: o autor.

Nota-se pelas análises da Tabela 5.6 que Sn se concentra nas fases metálicas. Além disso, verifica-se alto teor de Sn na fase análoga à cassiterita, que é uma fase oxidada. As fases Sn(Fe) e Ferro(Sn) representam liga FeSn, com a única diferença de que a primeira representa um FeSn de alto teor de Sn e a segunda, um FeSn de teor mais baixo. Por fim, há fases com alta concentração de Zr, como Augita e Baddeleyita, assim como Nb, na forma de columbita.

A quantificação das fases presentes é apresentada na Figura 5.8. Destaca-se que boa parte do material não encontrou correspondência com o banco de dados utilizado. Apesar disso, a quantificação apresenta coerência com o apontado anteriormente: há grande quantidade de Estanho, Augita (Zr), liga FeSn, dentre outros.

Figura 5.8 - Quantificação das fases presentes nas amostras.

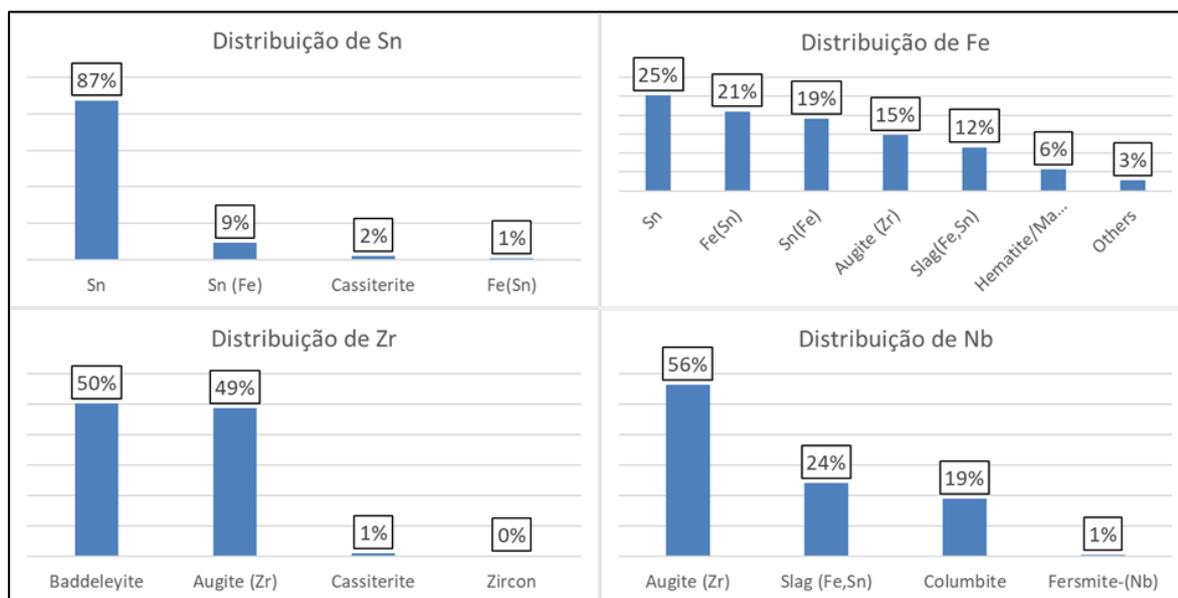


Fonte: o autor.

Mesmo diante das restrições apontadas, torna-se interessante analisar a distribuição de alguns elementos presentes pelas fases. Na Figura 5.9, mostra-se essa distribuição para Sn, Fe, Zr e Nb. Com base nessa quantificação, é possível inferir que Sn se encontra majoritariamente presente na forma metálica, como Sn livre e liga FeSn, indicando que, para aumentar o rendimento de Sn, deve-se otimizar as condições de coalescência e precipitação das partículas metálicas. Ainda, confirma-se potencial para uso de separação magnética devido à presença de FeSn.

Com relação ao Fe, esse se encontra mais disperso que o Sn. Porém, grande parte estaria também na forma metálica, nas fases denominadas Sn, Ferro (Sn) e Sn(Fe). O elemento Zr foi associado por analogia a diferentes fases como Baddeleyita e Augita, que são minerais de Zr. Por fim, vê-se que Nb se encontra também majoritariamente ligado à Augita, como havia sido apontado na microanálise.

Figura 5.9 - Distribuição de Sn, Fe, Zr e Nb.



Fonte: o autor.

Por fim, a quantificação de elementos é mostrada na Tabela 5.7. Ela foi realizada por meio da quantificação das fases e uso de análises médias dispostas na Tabela 5.6. Nota-se que o Sn encontrado é superior ao apontado pela titulação iodométrica e demais elementos, como Si, Fe, Zr e Al, aparecem em valores muito inferiores ao EDXRF. Além disso, a quantificação não encontrou teores para Ta, por exemplo, o que havia sido medido na microanálise. É possível que essas inconsistências estejam relacionadas com a não correspondência de grande parte da amostra com o banco de dados do sistema, o que acaba por dificultar uma comparação quantitativa entre métodos. Apesar disso, houve identificação dos principais elementos da amostra, como Sn, Si, Fe, Ca, Zr, Al e Nb. Em geral, (%) O deduzido está consistente com o estimado no EDXRF.

Tabela 5.7- Quantificação dos elementos.

Pastilhas	Sn (%)	O (%)	Não especificado (%)	Si (%)	Fe (%)	Ca (%)	Zr (%)	Al (%)	Nb (%)	Outros (%)
Am1	44,6	16,2	14,2	7,2	7,3	4,1	1,6	1,6	0,9	2,3
Am2	40,4	16,3	18,1	7,5	7,1	4,2	1,6	1,6	0,9	2,3

Fonte: o autor.

5.2.5 Análise granuloquímica do concentrado

A distribuição granulométrica do concentrado é apresentada na Figura 5.10, na qual verifica-se que boa parcela ficou retido entre 0,25 e 0,105mm.

Figura 5.10 - Análise granulométrica do concentrado.



Fonte: o autor.

Conforme Tabela 5.8, nota-se que o Sn tende a se concentrar nas frações mais grossas. Esse fato pode estar relacionado com uma inferida maior resistência mecânica da fase metálica quando comparada com a fase oxidada. Esta seria moída com maior facilidade, hipótese que é reforçada pelo ligeiro aumento de Zr, Nb e Ca nas frações mais finas. Para Si, essa tendência não é tão nítida, mas há diferença significativa entre seu percentual retido em 0,354 mm, quando comparado com as demais telas. Ainda, o oxigênio estimado é bastante superior nas malhas mais finas. Apesar da maior concentração de Sn nas porções superiores, há uma distribuição desse elemento ao longo de toda a curva granulométrica. Conforme os princípios da Lei de

Stokes, as partículas muito finas irão demorar um maior tempo para precipitar, o que justifica a necessidade de se ter uma escória fluida tanto para diminuir o tempo de precipitação, quanto para promover contato entre essas partículas, levando à formação de gotas maiores, que teriam um tempo reduzido de descida até o fundo do cadinho, conforme a mesma lei.

Tabela 5.8– Análise Granuloquímica.

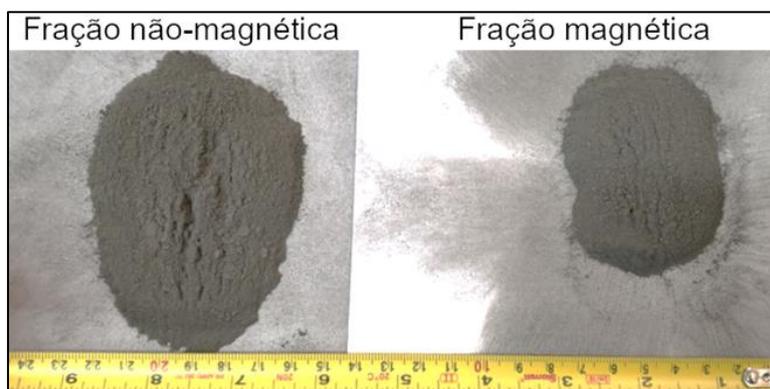
Abertura em mm (retido)	Sn (T) (%)	Fe (%)	Si (%)	Ca (%)	Zr (%)	Nb (%)	Al (%)	Ti (%)	Mg (%)	Ta (%)	Mn (%)	Ou-tros (%)	O estimado (%)
0,354	40,5	16,2	13,5	9,3	4,4	3,2	3,1	1,1	0,8	0,7	0,7	2,9	3,6
0,25	27,0	14,7	20,2	10,5	6,1	4,2	3,1	1,0	0,7	0,7	0,6	3,0	8,1
0,149	25,3	13,6	21,8	10,1	6,4	4,7	2,9	0,9	0,6	0,7	0,6	3,2	8,4
0,105	20,0	14,7	18,1	10,6	6,6	5,0	2,9	0,9	0,7	0,8	0,7	3,7	15,2
Fundo	21,3	16,0	17,2	10,6	6,3	5,0	2,9	0,9	0,7	0,8	0,7	3,7	13,5

Fonte: o autor.

5.3 Avaliação preliminar de separação magnética do concentrado

O material demonstrou-se ser parcialmente magnético, o que é indicado na Figura 5.11, sendo que cerca de 35,76% da massa constituiu a fração magnética, enquanto 64,24% não foi separado magneticamente, considerando as condições experimentais adotadas.

Figura 5.11 – Fração não-magnética e fração magnética.



Fonte: o autor.

As análises obtidas estão expostas na Tabela 5.9, na qual verifica-se que, embora parte do material tenha sido separado magneticamente, há forte indicativo de arraste de fração oxidada

em quantidades significativas na fração magnética, como pode ser inferido pelos altos teores de Si, Ca e Zr, por exemplo. Esse fato motivou a quantificação na forma metálica tanto da fração magnética quanto da fração não-magnética, uma vez que não houve clara diferenciação entre essas fases. Com isso, verifica-se pequena diferença entre o oxigênio estimado, o que também reforça a inferência de que a separação não foi efetiva. Outro fato que apoia essa afirmação é a significativa presença de Sn e Fe na fração não-magnética. Portanto, a aplicação de tal técnica apenas geraria um novo concentrado de Sn. É possível que o uso de imãs de maiores intensidades possa ser mais efetivo nessa recuperação. Entretanto, tal estudo não foi realizado nessa tese, de forma que esse tema pode ser explorado em trabalhos futuros.

Tabela 5.9 - Análises das frações ferrosas e não ferrosas.

Material	Sn (T) (%)	Fe (%)	Si (%)	Ca (%)	Zr (%)	Nb (%)	Al (%)	Ti (%)	Mg (%)	Ta (%)	Mn (%)	Outros (%)	O (%) Estimado
Fração magnética	31,3	16,9	14,5	7,3	3,6	3,1	2,4	0,6	0,6	0,5	0,4	4,9	13,9
Fração não-magnética	25,3	10,7	18,8	9,6	5,6	4,0	2,8	0,8	0,7	0,6	0,6	5,9	14,6

Fonte: o autor.

5.4 Experimentos preliminares em forno de resistência de carbono

O teste 1 foi realizado a 1773K e permitiu boa separação entre o botão metálico e a escória final, o que é apresentado na Figura 5.12. Apesar disso, pequenas partículas metálicas ainda puderam ser vistas nesta, demonstrando potencial de otimização do processo. A escória final foi submetida a separação magnética para recuperação dessas partículas, mas a massa obtida por meio deste método representou apenas 4,53% do total de fração metálica (fração magnética e botão metálico). Esse fato indica que o processamento a 1773 K permitiu boa coalescência e precipitação da fase metálica originalmente contida no concentrado.

Figura 5.12 - Botão metálico e escória final obtidas no teste 1.



Fonte: o autor.

A fração magnética obtida a partir da escória final do teste 1 foi analisada em conjunto com o botão metálico, cujo resultado é apresentado na Tabela 5.10. Verifica-se que essa fração se trata de uma liga FeSn com contaminações de Nb, Pb, Si, Ca, dentre outros elementos. Uma análise termodinâmica de estabilidade de formação dos principais óxidos do concentrado será mostrado na sessão 5.5.1, possibilitando inferir se esses contaminantes estão reduzidos ou se estão na forma de escória oclusa no metal. Ainda assim, esse suposto nível de contaminação seria muito inferior ao verificado na fração magnética do concentrado, o que reforça a eficiência da separação metal/escória nas condições experimentais do teste 1.

Tabela 5.10 - Análise química da fração metálica do teste 1.

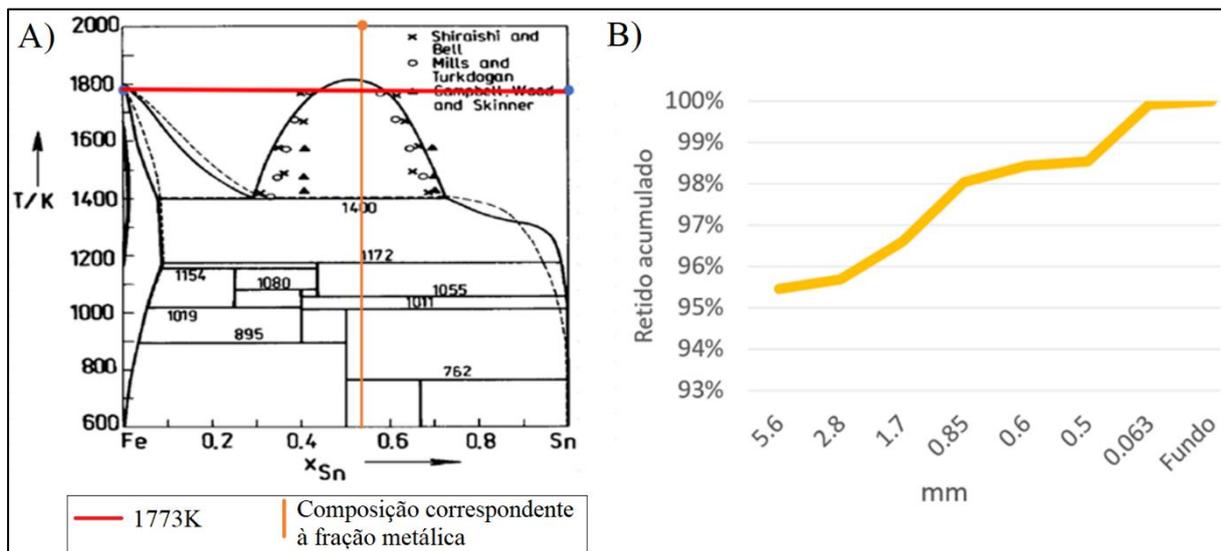
Teste	Sn (T) (%)	Fe (%)	Nb (%)	Si (%)	Pb (%)	Ca (%)	Zr (%)	Mn (%)	Cr (%)	Cu (%)	Outros (%)
1	68,9	27,0	1,3	0,2	1,4	0,3	0,0	0,1	0,1	0,2	0,5

Fonte: o autor.

Uma avaliação da temperatura de fusão da fração metálica foi realizada e é ilustrada na Figura 5.13A. Considerando-se uma simplificação da liga do teste 1, somente com os elementos Fe e Sn, verifica-se que tal liga se encontraria no gap de imiscibilidade do diagrama Fe-Sn para uma ampla faixa de temperaturas. Portanto, a fase metálica estaria líquida na temperatura de trabalho

do teste 1 (1773K) e somente abaixo de 1400K haveria formação de fase sólida. Dessa forma, as partículas metálicas que vieram a colidir durante o experimento podem ter coalescido, o que em tese facilitaria sua precipitação no fundo do cadinho, conforme princípios da Lei de Stokes. Uma forma de acessar essa coalescência foi estabelecida por meio de uma curva de distribuição granulométrica da fração metálica, que é apresentada na Figura 5.13B. Como esperado, o botão metálico, maior que 5,6mm, representa a maior parcela do retido acumulado. Entretanto, também é interessante notar que há uma parcela entre 0,5mm (maior tamanho possível de partículas no concentrado) e 2,8mm. Então, fica evidente que houve coalescência metálica durante o processo pirometalúrgico, mas que nem todas as partículas precipitaram no fundo do cadinho nas condições experimentais.

Figura 5.13 – A) Posicionamento da fração metálica do teste 1 no diagrama Fe-Sn B) Curva granulométrica da fração metálica do teste 1.



Fonte: A) adaptada de Nüssler *et al.* (1929) B) o autor.

Na Tabela 5.11, mostra-se que os níveis de SnO_2 encontrados após a etapa de separação magnética no teste 1 são compatíveis com aqueles reportados por Wright (1982), o que reforça a inferência de que Sn e Fe estão majoritariamente reduzidos no concentrado, tendo sido coalescidos e em grande parte precipitados ao longo do processo. Ainda, também indica

potencial do uso de separação magnética como técnica complementar ao processamento pirometalúrgico.

Tabela 5.11 – Análise da fração não-magnética do teste 1.

Teste	SnO ₂ (T) (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	ZrO ₂ (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Ta ₂ O ₅ (%)	Outros (%)
1	0,5	2,0	46,0	15,8	11,3	6,9	6,5	1,4	1,4	0,9	7,1

Fonte: o autor.

Acerca da composição da fração não-magnética do teste 1, seus três principais componentes são SiO₂, CaO e ZrO₂. Entretanto, a soma dos teores destes chega somente a 73,1% do total. Outros óxidos como Nb₂O₅, Al₂O₃, Ta₂O₅, MgO e TiO₂ também encontram-se presentes. Dentre esses, Nb₂O₅ e Al₂O₃ apresentam-se em concentrações mais elevadas, de forma que poderiam impactar sua temperatura de fusão de forma mais significativa.

Por fim, ressalta-se que um rendimento de 94,0% foi verificado utilizando-se a eq. 4.4 nesse teste, indicando que temperaturas mais altas (como 1773K) podem ser aplicadas na recuperação de Sn a partir dessas escórias primárias. Entretanto, infere-se que trabalhar em temperaturas mais altas também pode imputar maior gasto energético, desgaste de refratários, além de possível aumento de volatilização de Sn, o que justifica outras abordagens para otimizar o processo.

Os testes 2, 3, 4A e 4B exploraram a influência da temperatura entre 1773-1573 K, considerando-se uma adição fixa de 15% de calcário. Verifica-se na Figura 5.14 que substanciais botões metálicos foram obtidos entre 1773-1673 K, enquanto no teste 4A, realizado a 1573 K, as partículas metálicas ficaram presas à escória final e não houve formação de um botão. Supõe-se que, devido à menor temperatura aplicada, a coalescência e precipitação não foram facilitadas. Em outras palavras, infere-se que a presença de fase sólida ou a alta viscosidade do líquido em temperaturas mais baixas (como 1573K) dificulta esse processo. Nesse caso, separação magnética foi utilizada para recuperar as partículas metálicas, que também constam na mesma figura.

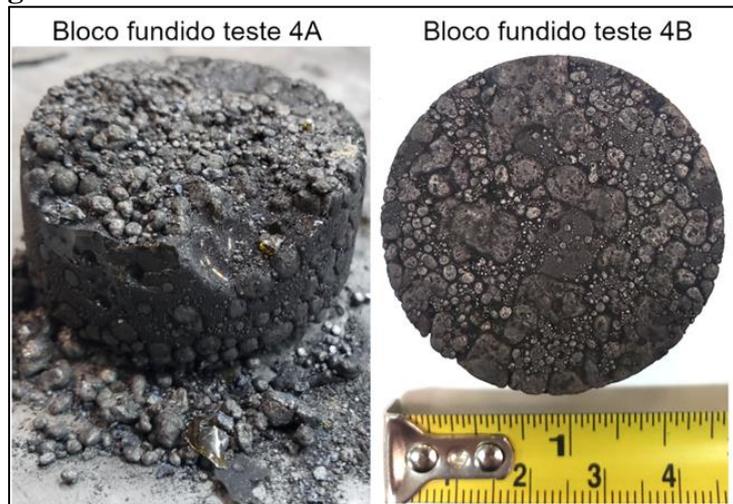
Figura 5.14 – Frações metálicas obtidas nos testes 2, 3 e 4A, com temperaturas variando entre 1773-1573 K e no qual foi utilizado calcário como fluidificante.



Fonte: o autor.

Como houve uma diferença de coalescência entre 1673-1573 K, o teste 4 foi repetido, de forma a buscar compreender se não haveria algum erro experimental. Porém, também evidenciou-se o mesmo problema, como pode ser visto na Figura 5.15.

Figura 5.15 – Blocos obtidos nas saídas dos testes 4A e 4B.



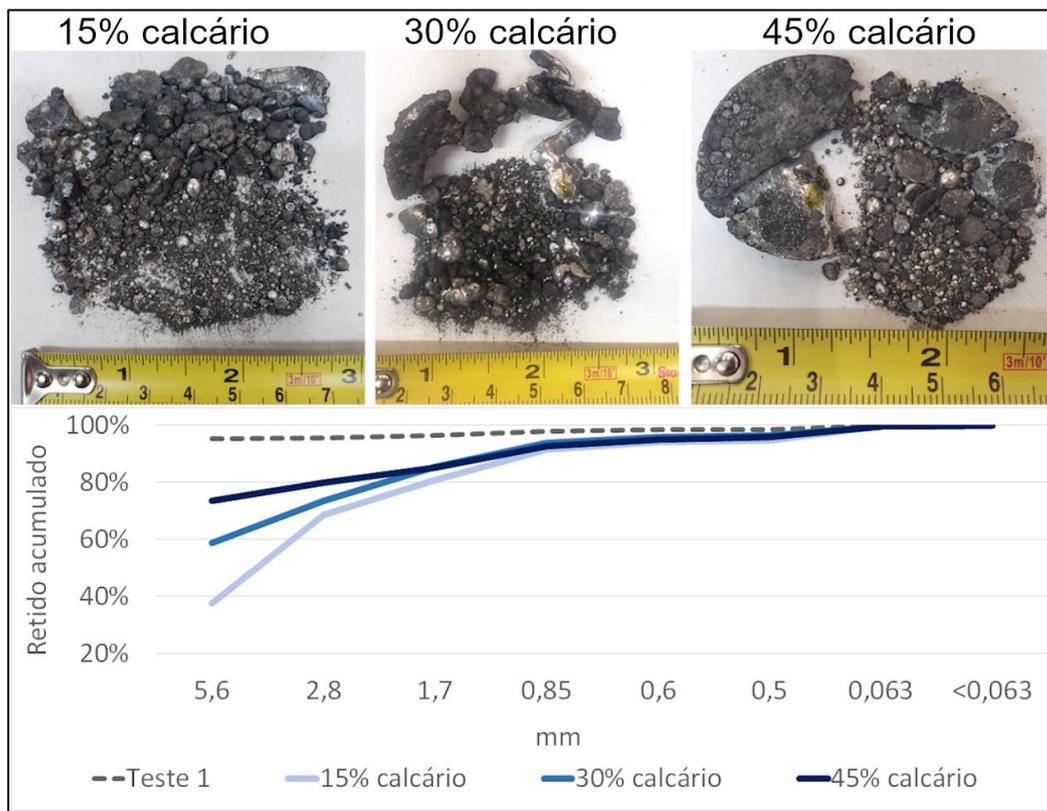
Fonte: o autor.

Em seguida, nos testes 5-6, a adição de calcário foi expandida para 30% e 45%, respectivamente, visando otimizar a formação de botão metálico, o que é mostrado na Figura 5.16. Entretanto, verificou-se que, mesmo com essa significativa adição de fluidificante, houve

muitas partículas metálicas presas à escória final. Além disso, constatou-se formação de botão metálico preenchendo parte do fundo do cadinho somente no teste com 45% de calcário. Mesmo assim, ao longo da moagem da escória final, assim como de sua separação magnética, mais partículas oclusas foram reveladas. Portanto, entende-se que a adição de calcário tem impacto limitado na precipitação de fase metálica a partir das escórias estudadas.

Por outro lado, verifica-se ainda na Figura 5.16 que um aumento da adição de calcário tende a promover maior coalescência metálica, o que provavelmente ocorre devido à diminuição da viscosidade do líquido (aspecto a ser tratado na sessão 5.5). Essa melhoria da coalescência é nítida tanto pelas fotos das frações metálicas quanto pelas curvas granulométricas geradas. Nesse gráfico, a fração metálica do teste 1 foi usada para comparação.

Figura 5.16 – Influência da fluidificação com calcário na coalescência metálica a 1573 K.



Fonte: o autor.

As análises químicas dos testes 1-6 são apresentados na Tabela 5.12 e demonstram novamente que as frações metálicas obtidas se tratam de liga FeSn com contaminações. Entretanto, há informações adicionais importantes: por exemplo, verifica-se um maior nível de Nb nos testes 1-2, que foram realizados a 1773 K. Essa possível redução de óxido de Nb é consistente com os trabalhos de Mudzanapabwe *et al.* (2004) e Lima *et al.* (2018). No caso dos testes realizados, como não houve adição de redutor, pode ter ocorrido algum desgaste do cadinho de grafite, sendo o carbono usado como redutor. Ainda, nota-se que demais componentes de difícil redução como Ca, Zr e Si se encontram em proporção bastante inferior ao Nb, o que reforça à inferência de que a presença de Nb não se trata de contaminação na forma de óxido.

Tabela 5.12 – Análise química da fração metálica dos testes 1-6.

Teste	Sn (T) (%)	Fe (%)	Nb (%)	Si (%)	Pb (%)	Ca (%)	Zr (%)	Mn (%)	Cr (%)	Cu (%)	Outros (%)
1	68,9	27,0	1,3	0,2	1,4	0,3	0,0	0,1	0,1	0,2	0,5
2	67,9	28,4	1,0	0,1	1,1	0,3	0,0	0,1	0,1	0,2	0,6
3	68,1	28,8	0,2	0,3	1,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,2	0,6
4-A	68,9	25,2	0,2	2,1	1,3	0,9	0,2	0,0	0,0	0,2	0,9
4-B	67,5	27,2	0,2	1,8	1,1	0,9	0,2	0,1	0,0	0,2	0,8
5	69,4	25,9	0,1	1,4	1,2	0,9	0,2	0,0	0,0	0,2	0,7
6	70,8	25,0	0,1	0,8	1,7	0,7	0,1	0,0	0,0	0,3	0,5

Fonte: o autor.

Por outro lado, nos testes 4-6, realizados a 1573 K, há níveis mais elevados de Ca, Zr e Si. Durante a separação magnética, foi evidenciado que pequenas partículas de escória acabaram por ser arrastadas junto com a fração magnética, considerando as condições experimentais. Esse fato também pôde ser observado durante peneiramento para confecção das curvas granulométricas, especialmente em frações mais finas.

As frações não-magnéticas e escórias finais dos testes 1-6 estão disponíveis na Tabela 5.13. Essas possuem diversos componentes majoritários como CaO, SiO₂, ZrO₂, componentes em quantidades relevantes como Al₂O₃ e Nb₂O₅, além de outros minoritários, como TiO₂, MgO, Ta₂O₅. Portanto, a determinação de propriedades termodinâmicas desse material é dificultada por sua complexidade. Ainda, nota-se que a perda de Sn medida na forma de SnO₂ em todos os testes é inferior àquela relatada por Clemente *et al.* (2017), o que reforça a importância de se

aplicar temperaturas mais altas, assim como evidencia a eficiência da separação magnética para escórias com alto teor de ZrO_2 e com fase metálica oclusa.

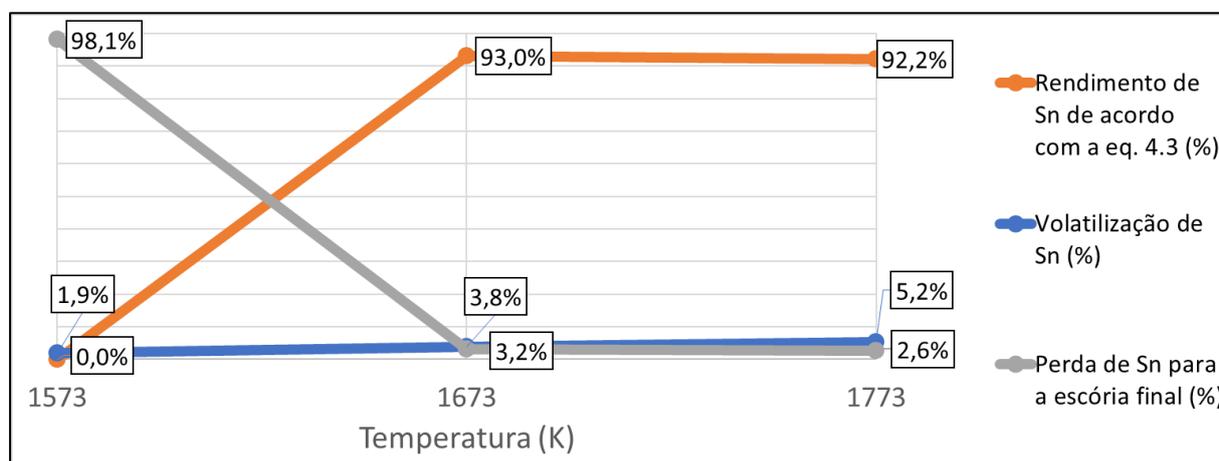
Tabela 5.13 – Análise química das escórias finais e frações não-magnéticas dos testes 1-6.

Teste	SnO ₂ (T) (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	ZrO ₂ (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Ta ₂ O ₅ (%)	Outros (%)
1	0,5	2,0	46,0	15,8	11,3	6,9	6,5	1,4	1,4	0,9	7,1
2	1,3	1,7	41,0	24,8	9,3	5,9	6,0	1,2	1,4	0,7	6,4
3	1,6	2,6	39,8	24,3	9,2	7,0	5,6	1,2	1,3	0,7	6,4
4A	2,1	4,7	38,1	23,7	8,9	7,0	5,3	1,2	1,2	0,7	6,4
4B	2,2	3,6	39,7	24,6	9,4	7,3	5,6	1,2	1,2	0,8	4,1
5	1,6	4,9	34,4	30,1	8,0	6,3	5,2	1,1	1,2	0,6	6,1
6	1,5	5,5	32,7	34,5	6,8	5,4	4,8	1,0	1,3	0,6	5,4

Fonte: o autor.

Com base nesses resultados, pode-se realizar comparativos em função da variação da temperatura, assim como da adição de calcário. Na Figura 5.17, expõe-se o rendimento considerando a formação de um botão metálico para os testes 2-4, no qual houve adição de 15% de calcário e somente a temperatura foi variada. Ressalta-se que, para o teste 4, realizado a 1573K, utilizou-se a média dos resultados dos testes 4A e 4B.

Figura 5.17 – Rendimento considerando a formação de botão metálico, volatilização e perda de Sn para a escória final entre 1573-1773 K com adição de 15% de calcário.

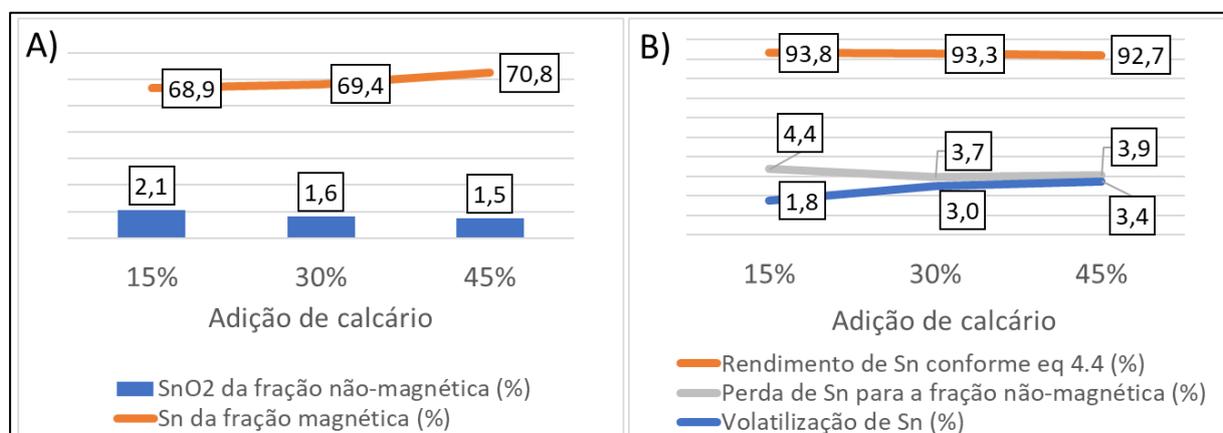


Fonte: o autor.

Como esperado, a formação dos botões metálicos levaram a uma alta recuperação de Sn. Já a 1573 K, pela definição da eq. 4.3, essa recuperação seria nula. Entretanto, com uso de separação magnética, ou seja, com aplicação da eq. 4.4, foi possível recuperar entre 93,5-93,8% do Sn contido na forma de fração magnética. Ademais, verifica-se na mesma figura que a perda de Sn por volatilização aumenta com a temperatura, conforme esperado. Porém, essa é relativamente baixa mesmo a 1773K, o que pode estar atrelado à uma menor atividade do Sn na liga FeSn, quando comparado com Sn puro. Acerca da perda de Sn para escória final, por definição, seu valor é alto a 1573 K, devido à não formação de botão metálico. Nota-se uma queda brusca a 1673K, pois nesse caso houve formação de botão metálico, e uma diminuição dessa perda de Sn entre 1673-1773 K, o que se supõe estar relacionado com uma maior volatilização a 1773K.

Analisando-se em sequencia a adição de calcário nos testes 4-6, mostrada na Figura 5.18A, verifica-se que o aumento da adição desse fluidificante tende a diminuir os níveis de SnO₂ na fração não-magnética. Pode-se inferir que a promoção de melhor coalescência faz com que as partículas metálicas sejam mais bem separadas da escória, vindo a ser captadas de forma mais eficiente pelo ímã nas condições experimentais. Esse fato justifica a importância de se coalescer a fase metálica antes de se aplicar a separação magnética. Ademais, os resultados também ajudam a explicar o motivo pelo qual não foi possível obter boa eficiência na separação magnética do concentrado de Sn. Verifica-se na mesma figura que há um leve aumento nos níveis de Sn na liga, o que poderia estar relacionado à menor contaminação de óxidos. Isto também é apoiado pela diminuição dos teores de Ca, Si e Zr, elementos de difícil redução e que somaram 3,2% com 15% de calcário e 1,6% com 45% de calcário, conforme Tabela 5.12.

Figura 5.18 – Influência da variação de calcário a 1573K. A) na (%) SnO₂ da fração não-magnética e (%) Sn da fração magnética. B) no rendimento, perda de Sn para fração não-magnética e volatilização de Sn.



Fonte: o autor.

De acordo com a Figura 5.18B, nos testes 4-6, foi possível recuperar Sn entre 92,7-93,8%. Os resultados indicam que a adição de calcário combinado com o uso de separação magnética permite obtenção de uma elevada recuperação de Sn a 1573 K, embora a formação de um botão metálico não tenha sido devidamente facilitada. Conforme mais fluidificante é adicionado, verificou-se menor perda na fração não-magnética e aumento da volatilização. Esse aumento pode estar relacionado com uma melhor fluidez da escória, resultando em melhoria de condições cinéticas do processo.

Por fim, destaca-se que se tentou captar os gases com uso de uma manga filtrante e um sistema de exaustão adaptado, que são apresentados na Figura 5.19. Entretanto, não houve sucesso nessa captação e não foi encontrado pó na manga mesmo depois de vários testes. Portanto, diante da impossibilidade de uma quantificação do Sn perdido por volatilização, justifica-se seu cálculo pelo balanço de Sn, exposto na eq. 4.6. Em paralelo, verificou-se que a lã de vidro usada na parte superior do forno, originalmente branca, tomou coloração escura. Esse fato indicou a deposição de um pó, o que também pode ser visualizado na mesma figura. Esse material foi coletado e analisado por EDXRF. Não foi realizada análise de Sn por titulação iodométrica nesse caso, pois a quantidade de amostra retirada foi muito pequena (total de 2,4g).

Figura 5.19 - Sistema de exaustão adaptado, lã de vidro e manga utilizada.



Fonte: o autor.

A análise do pó coletado é mostrada na Tabela 5.14, na qual verifica-se presença de compostos voláteis como PbO, ZnO, SO₃, K₂O e SnO₂. É possível que esses tenham condensado na parte superior do forno, que é uma região mais fria, o que justifica a ausência de pó de filtro na manga. Ainda, como foi adicionado CaCO₃ em diversos testes, infere-se ter havido arraste mecânico de partículas do concentrado junto com o fluxo de CO_{2(g)}, o que justificaria a presença de FeO nesse pó. Ainda, verifica-se alto teores de SiO₂ e Al₂O₃, o que se atribui à contaminação de lã de vidro ocorrida durante a retirada do pó, uma vez que esta possui esses componentes em sua composição (EVANGELISTA *et al.*, 2012). Por fim, destaca-se que SO₃ foi identificado somente nessa amostra ao longo dos testes realizados e S pode ter sido originado do coque, que é um insumo do forno usado no contato entre a resistência de carbono e os barramentos.

Tabela 5.14 – Pó de filtro depositado na lã de vidro.

Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	ZnO	ZrO ₂	SnO ₂	PbO
12,9	14,4	9,0	0,7	1,1	0,6	20,1	10,8	0,1	21,9	6,1

Fonte: o autor.

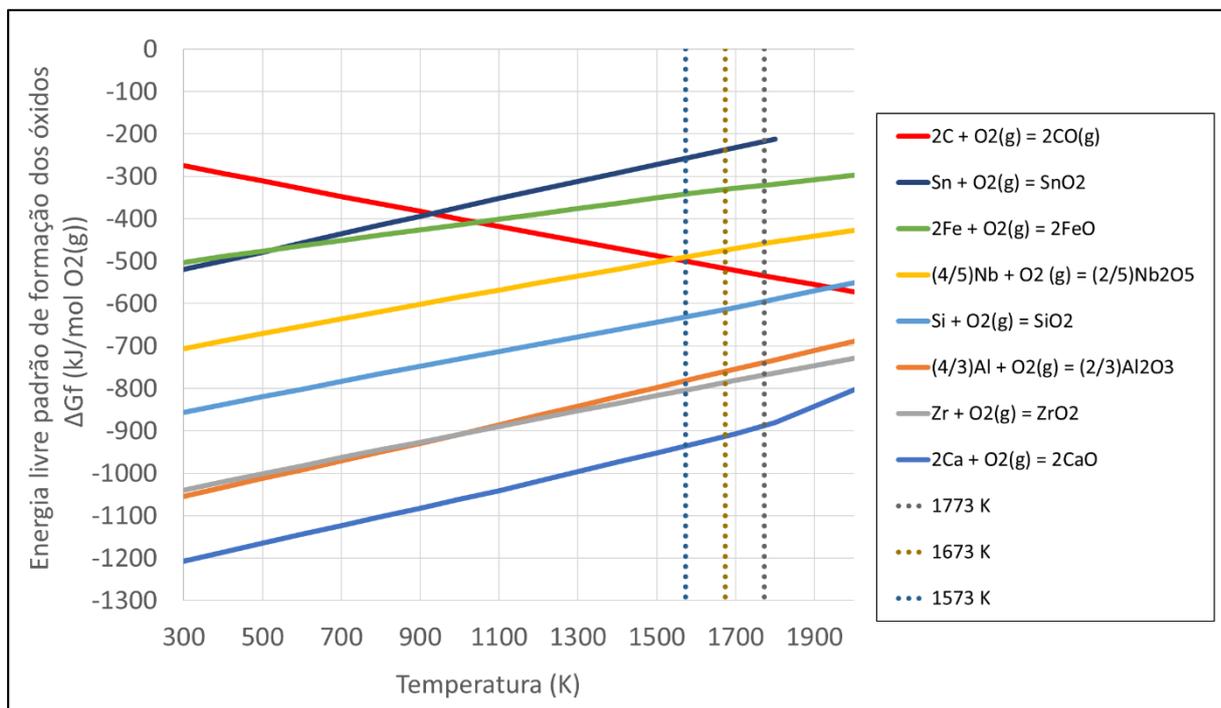
5.5 Estudos teóricos para otimização das condições de processamento

5.5.1 Avaliação da estabilidade de formação dos principais componentes do concentrado

A Figura 5.20 apresenta um diagrama de Ellingham elaborado conforme metodologia exposta na sessão 4.6. Esse diagrama mostra a estabilidade dos principais componentes do concentrado.

Pode-se ver que FeO e SnO₂ são facilmente reduzidos em uma ampla faixa de temperaturas e que as estabilidades de seus óxidos são comparáveis. Este fato auxilia a justificar a formação de uma liga FeSn quando o carbono é adicionado em excesso na segunda etapa do processamento de cassiterita mostrada na Figura 3.6. Além disso, também ajuda a explicar a presença de fases metálicas ricas em Fe e Sn no concentrado estudado.

Figura 5.20 – Diagrama de Ellingham considerando os principais componentes do concentrado de Sn.



Fonte: o autor.

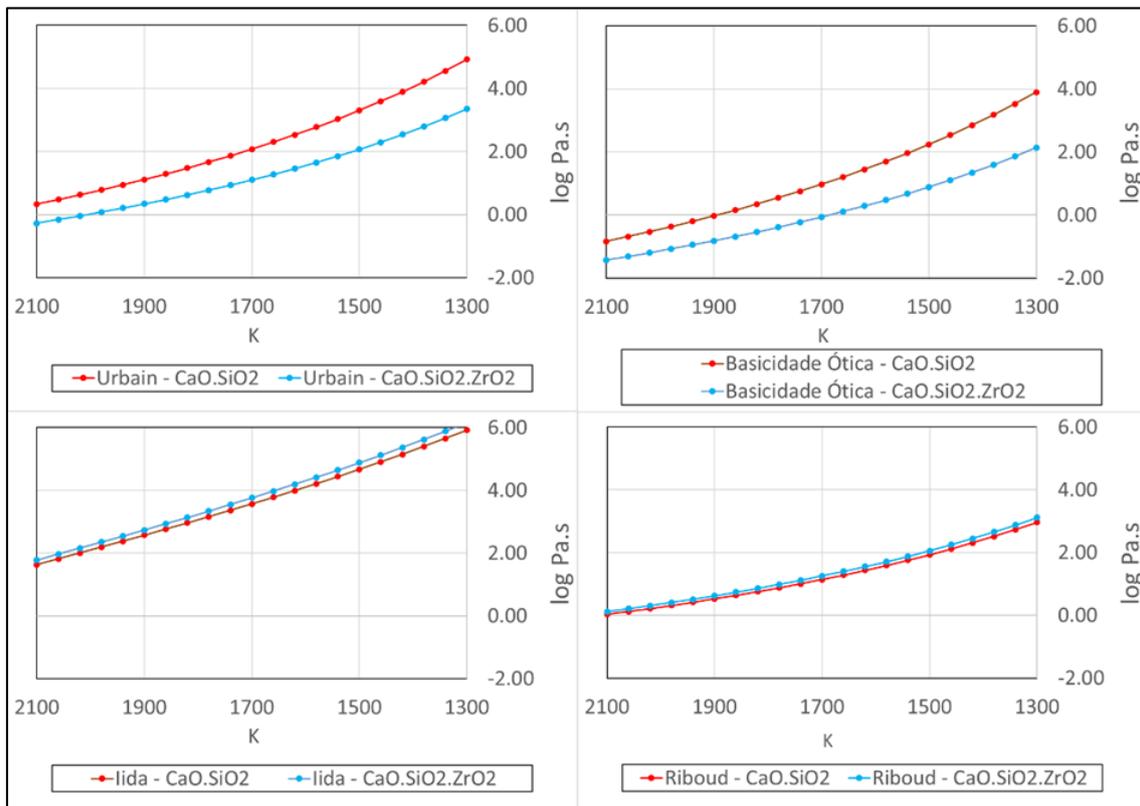
A redução de Nb₂O₅ também é teoricamente possível considerando-se as temperaturas utilizadas nos experimentos e, conforme mencionado, alguns testes (1 e 2) revelaram teores mais elevados de Nb. Dessa forma, reforça-se a hipótese de que algum carbono do cadinho de grafite pode ter atuado como redutor, processo esse que é facilitado por temperaturas mais altas, conforme indica o diagrama.

Ainda de acordo com a Figura 5.20, outros óxidos como SiO_2 , CaO , ZrO_2 e Al_2O_3 são mais estáveis e não deveriam ser reduzidos nas condições e temperaturas utilizadas nos experimentos. Embora essa seja uma abordagem simplificada, é interessante notar que, de fato, óxidos estáveis como estes quatro últimos componentes, assim como o Nb_2O_5 , foram enriquecidos nas frações não-magnéticas/escórias finais dos testes. Portanto, eles podem influenciar a temperatura de fusão, a viscosidade e outras propriedades dessas escórias.

5.5.2 Viscosidade da fase oxidada do concentrado

Iniciou-se os estudos de viscosidade pela avaliação da influência do ZrO_2 , que é mostrada na Figura 5.21.

Figura 5.21 - Influência de adição de ZrO_2 na viscosidade da fase oxidada conforme diferentes modelos.

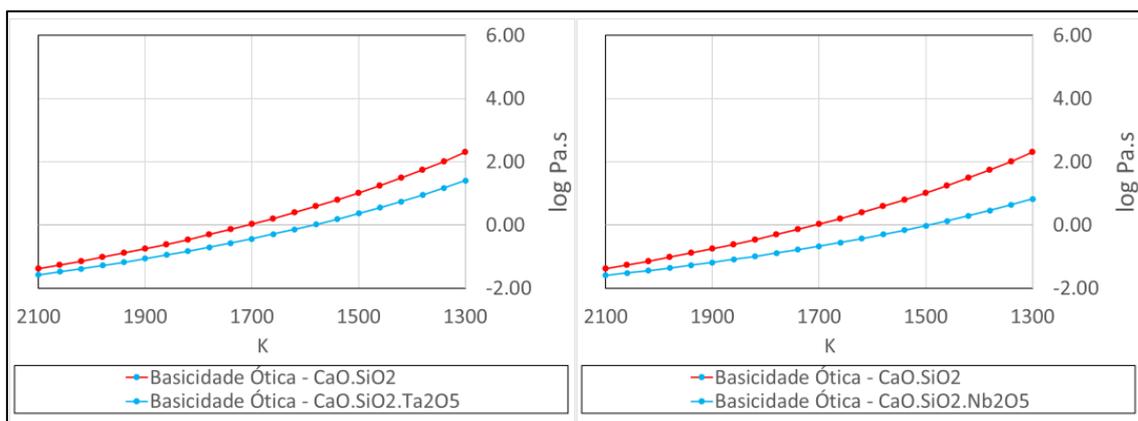


Fonte: o autor.

Conforme essa figura, os modelos de Urbain e de basicidade ótica indicam que a diluição da fase oxidada com ZrO_2 diminuiria a viscosidade do sistema para as temperaturas estudada. Entretanto, os modelos de Iida e Riboud indicam ligeiro aumento de viscosidade nessas mesmas condições. Os modelos acabam por replicar incertezas presentes na literatura e discutidas na seção 3.4.2. Por exemplo, enquanto o modelo de Riboud define ZrO_2 como formador de rede, o modelo de Urbain o define como modificador de rede, o que resulta em certa contradição. Portanto, com base no exposto não é possível concluir acerca do papel do ZrO_2 na viscosidade da fase oxidada.

Analisou-se na sequência a influência de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 , o que é apresentado na Figura 5.22. Como nenhum dos modelos estudados levam em conta esses componentes em sua formulação, foi utilizado o modelo de basicidade ótica, com valores para Nb_2O_5 e Ta_2O_5 disponíveis na literatura (DIMITROV; SAKKA, 1996). Com base nesse modelo, é possível prever a diminuição da viscosidade da fase oxidada mediante a adição desses componentes.

Figura 5.22 - Influência de adição de Nb_2O_5 e Ta_2O_5 na viscosidade da fase oxidada considerando modelo de basicidade ótica modificada.

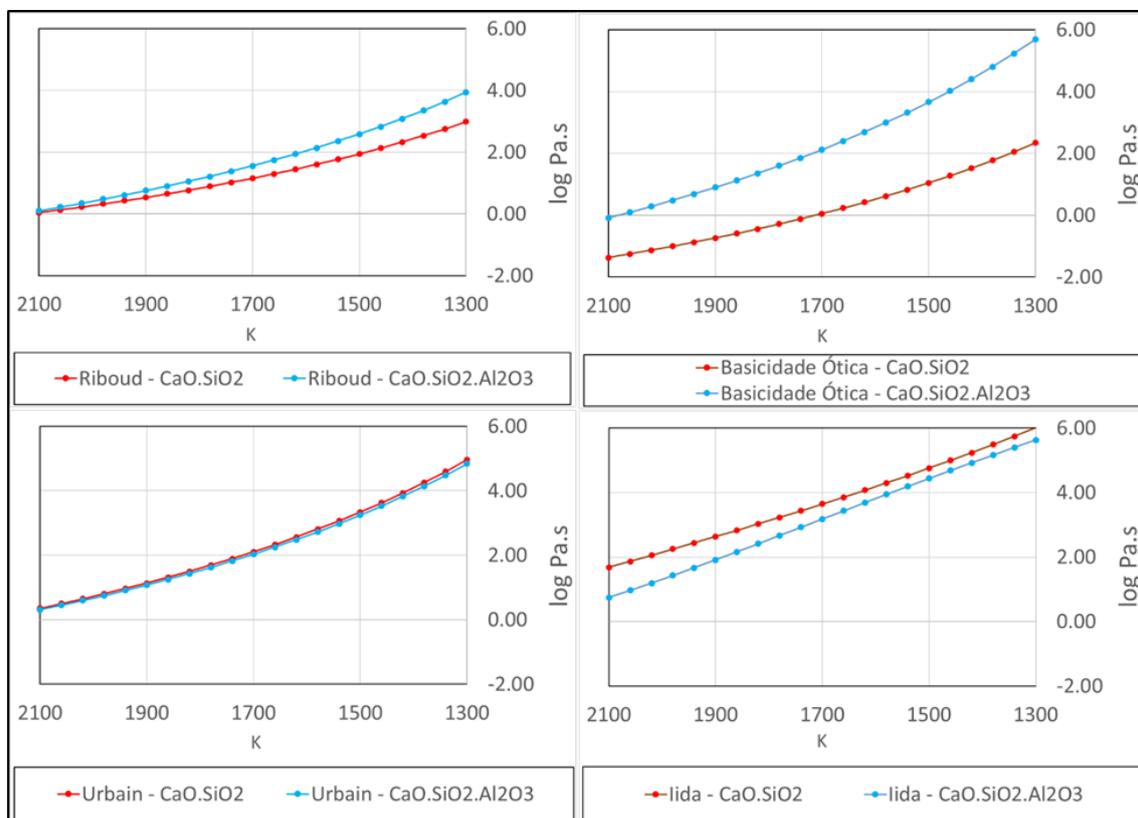


Fonte: o autor.

Acerca da influência do Al_2O_3 , há também um comportamento divergente quando considerados os 4 modelos. Tanto o modelo de basicidade ótica quanto Riboud indicam nítido aumento de viscosidade quando da adição desse componente. Já o modelo de Urbain prevê valores muito

próximos com essa adição. Por fim, o modelo de Iida mostra diminuição do valor dessa propriedade com diluição da fase oxidada com esse componente anfótero. A Figura 5.23 expõe o comportamento das curvas citadas. As divergências entre modelos foram investigadas e verificou-se que, com uma pequena diluição da fase oxidada com apenas 5% CaO, todos os modelos passam a indicar aumento de viscosidade com adição de Al_2O_3 . Em outras palavras, esse comportamento divergente ocorre somente para escórias bastante ácidas. Há de se ressaltar que Al_2O_3 é um componente anfótero, ou seja, seu papel como modificador/formador de rede de fato depende da composição da escória.

Figura 5.23- Influência de adição de Al_2O_3 na viscosidade da fase oxidada considerando diferentes modelos.



Fonte: o autor.

Por fim, gráficos para os componentes MgO e TiO_2 também foram traçados e se encontram nas Figuras E.1 e E.2, respectivamente, localizadas no Apêndice E.

Após a análise realizada, nota-se que a influência de diversos componentes da fase oxidada do concentrado é relativamente incerta. Dessa forma, absteve-se de quantificar a viscosidade para a fase oxidada do concentrado, assim como para demais escórias finais/frações não-magnéticas. Devido à essas dificuldades, seria importante medir a viscosidade em testes pirometalúrgicos. Para isso, seria preciso trabalhar com escórias sintéticas partindo-se de óxidos com alto grau de pureza e considerando os principais componentes da fase oxidada do concentrado. Ainda, seria necessário se certificar de que essa escória sintética estaria líquida nas temperaturas dos testes, o que poderia ser realizado com experimentos em forno de amolecimento e fusão.

Uma alternativa para minimizar as incertezas quanto à viscosidade e otimizar o processamento seria através da diluição da fase oxidada com componentes de influência previsível. Tal diluição pode ser realizada com fluidificantes, escolhidos de forma criteriosa para que possam também atuar na diminuição da temperatura de fusão do sistema.

5.5.3 Cálculo de temperatura de fusão de escórias e determinação das fases líquidas e sólidas.

A Tabela 5.15 apresenta as temperaturas de fusão calculadas para as frações não-magnéticas/escórias finais dos testes 1-6, bem como a percentagem de fase líquida considerando as condições experimentais. O *software* FactSage 8.0 informou que os valores de temperaturas de fusão foram obtidos por extrapolação quando considerados os componentes Nb₂O₅, Ta₂O₅ e SnO₂, e esse fato levou a valores irrealis, inclusive alguns acima de 3000K. Dessa forma, os valores mostrados na tabela foram obtidos excluindo-se esses componentes.

Tabela 5.15 – Temperaturas de fusão e percentagem de fase líquida das escórias geradas.

Teste	Temperatura do teste (K)	Adição de calcário (%)	Temperatura de fusão (K)	Fase líquida (%)
1	1773	0	1800,89	90,08
2	1773	15	1700,55	91,54
3	1673	15	1697,39	89,16
4A	1573	15	1693,44	84,08
4B	1573	15	1698,63	80,03
5	1573	30	1719,18	69,69
6	1573	45	1769,84	67,10

Fonte: o autor.

Como se pode observar, as temperaturas reportadas pelo *software* são superiores aos valores compilados por Wright (1982) para a 2ª escória, que estão em torno de 1673K. Portanto, existe consistência entre essa diferença e as dificuldades reportadas na recuperação de Sn para escórias com alto teor de ZrO₂. Além disso, verifica-se que a adição de 15% de calcário diminuiu a temperatura de fusão da escória em cerca de 100 K. De acordo com a literatura e a prática operacional das fundições, adições controladas deste fundente deveriam de fato diminuir a temperatura de fusão, bem como a viscosidade das escórias de estanho (Wright, 1982). No entanto, os cálculos também mostraram que maiores adições de calcário levam a um aumento das temperaturas de fusão, como pode ser visto para os testes 4-6. Ainda, à medida que o calcário varia de 15% para 45%, a percentagem de fase líquida também diminui. Uma explicação para esses fatos é abordada a seguir.

As composições das fases líquidas dos testes 1-6 são apresentadas na Tabela 5.16 e é interessante notar que os teores de ZrO₂ diminuem à medida a temperatura é reduzida (testes 1-4), assim como conforme mais calcário é adicionado (testes 4-6). Como esse é um óxido de difícil redução, essas análises indicam que há precipitação de ZrO₂ na fase sólida.

Tabela 5.16 – Composição da fase líquida das escórias geradas.

Teste	T (K)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	SnO (%)	TiO ₂ (%)	ZrO ₂ (%)
1	1773	7,8	55,0	18,9	1,5	0,9	1,7	0,1	1,7	12,4
2	1773	7,0	47,9	29,0	1,0	1,1	1,6	0,1	1,4	10,9
3	1673	6,7	47,7	29,1	1,1	2,3	1,6	0,0	1,4	10,1
4A	1573	6,7	47,2	29,6	1,1	5,4	1,5	0,0	1,5	7,0
4B	1573	7,3	47,6	30,1	1,0	4,2	1,6	0,0	1,6	6,8
5	1573	7,9	43,7	33,6	1,1	7,0	1,8	0,0	1,7	3,1
6	1573	7,6	39,8	38,7	0,9	8,6	2,0	0,0	1,6	0,8

Fonte: o autor.

De acordo com as composições de fases calculadas pelo *software*, o aumento do percentual de fase sólida ocorre principalmente pela formação de ZrO₂(s), Ca₂ZrSi₄O₁₂(s) e Ca₃ZrSi₂O₉(s). Curiosamente, essa interação entre os óxidos de Ca e Zr também é reforçada pela presença desses elementos na fase “Augita”, identificada na caracterização e apresentada na Tabela 5.6.

A composição da fase sólida de cada teste pode ser visualizada na Tabela 5.17. Além do exposto acerca do ZrO_2 , é também interessante notar que o *software* informa que Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e SnO_2 estariam sólidos nas condições experimentais. Coincidentemente, esses componentes causaram extrapolação das previsões de temperaturas. Dessa forma, é possível que o *software* não consiga prever a formação de alguns compostos líquidos utilizando esses componentes. Por exemplo, é esperado que a perda de Sn ocorra na forma de $2SnO.SiO_2$ (Graf, 2000) o que não consta nos resultados.

Tabela 5.17 – Composição da fase sólida das escórias geradas.

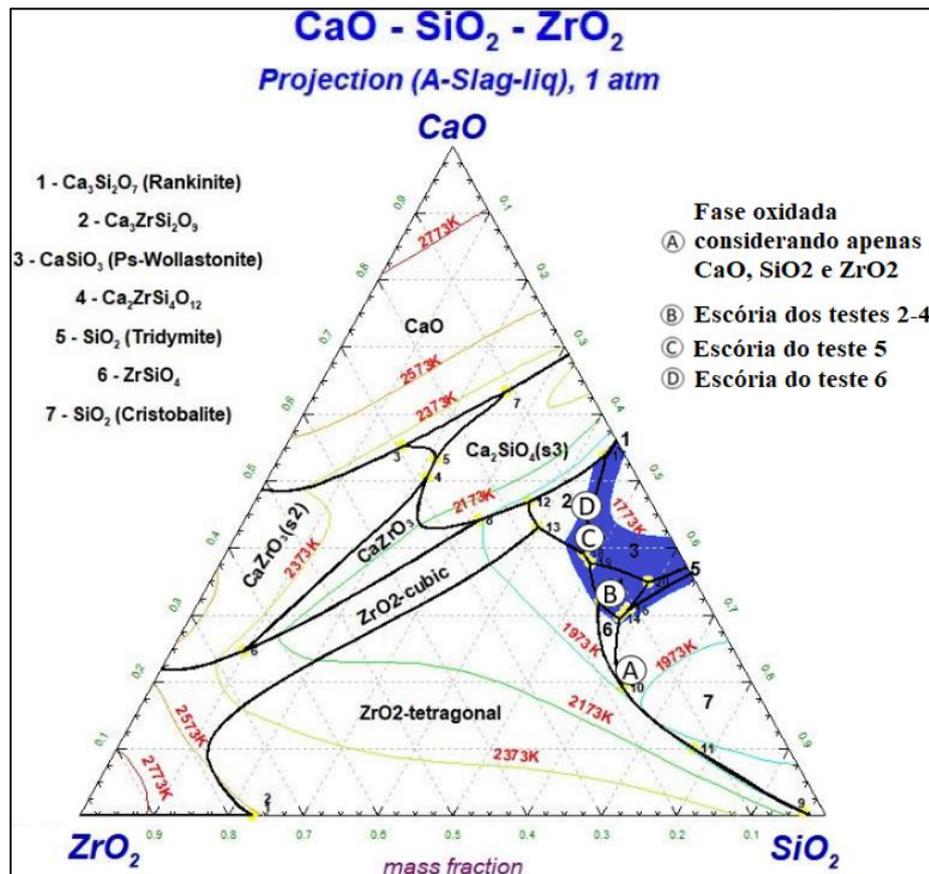
Teste	T (K)	Nb_2O_5 (%)	Ta_2O_5 (%)	$CaSiO_3$ (%)	ZrO_2 (%)	$Ca_2ZrSi_4O_{12}$ (%)	$Ca_3ZrSi_2O_9$ (%)	SnO_2 (%)
1	1773	76,0	9,9	0,0	9,9	0,0	0,0	4,1
2	1773	75,6	9,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,4
3	1673	69,7	7,0	0,0	7,7	0,0	0,0	15,6
4A	1573	47,3	4,7	0,0	20,4	13,4	0,0	14,1
4B	1573	38,2	4,2	0,0	13,4	32,7	0,0	11,5
5	1573	22,2	2,1	0,0	0,0	0,0	70,1	5,6
6	1573	17,4	1,9	8,2	0,0	0,0	67,7	4,8

Fonte: o autor.

Com base no exposto na Tabela 5.17, verifica-se que adições de calcário levam à formação de fases sólidas nas temperaturas de trabalho, diminuindo a fração de fase líquida. Em função disso, infere-se que adições excessivas levam a composição da escória para regiões de temperatura de fusão mais altas. Por esses motivos, torna-se evidente que o uso de calcário como fluidificante deve ser feito de forma controlada visando melhoria do processo.

Outra abordagem para melhor compreensão das temperaturas de fusão e visualização da fase líquida das escórias é por meio do uso de diagramas de fase. Considerando-se primeiramente o ternário $CaO.SiO_2.ZrO_2$ mostrado na Figura 5.24, verifica-se que apenas uma pequena área, dentro das isotermas de 1773K (coloridas em azul), representa o campo de estabilidade do líquido. A fase oxidada (do concentrado) é posicionada fora deste campo.

Figura 5.24 – Posicionamento das escórias/frações não-magnéticas dos testes 1-6 no ternário CaO.SiO₂.ZrO₂.



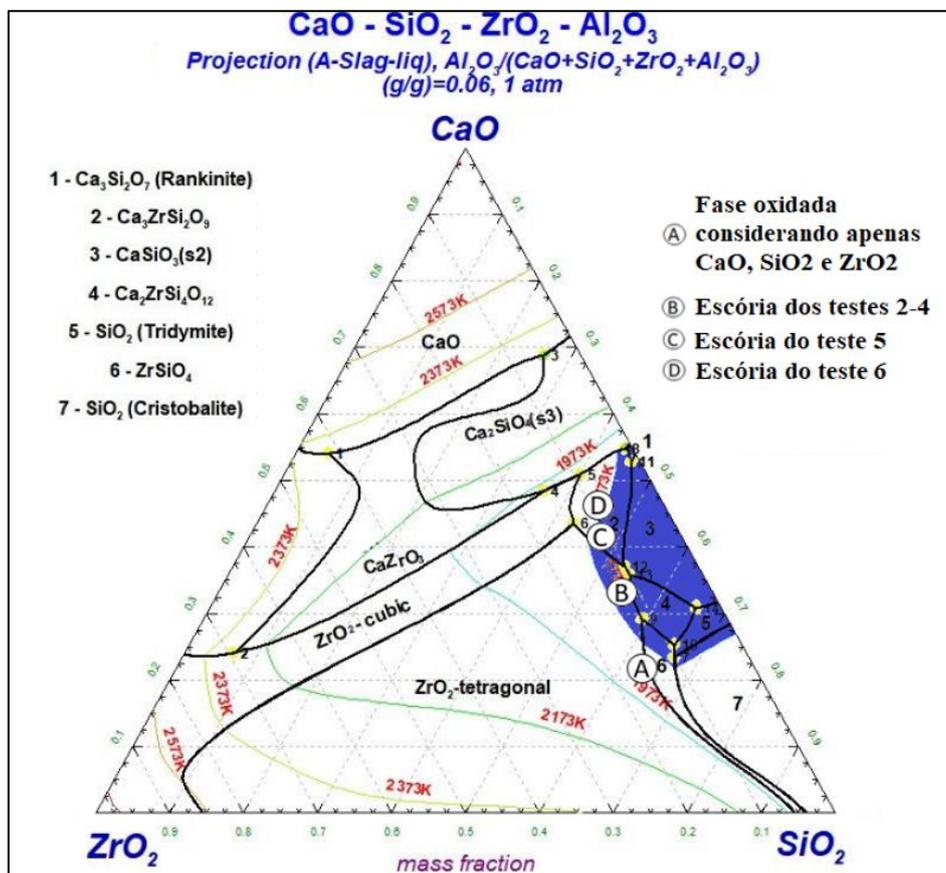
Fonte: o autor, com dados de FactSage 8.0.

As escórias finais/frações não-magnéticas dos testes 2-6, nos quais foi adicionado calcário, estão majoritariamente dentro desta área. Portanto, possuem temperaturas de fusão abaixo de 1773K quando considerados apenas os três componentes citados. No entanto, essas temperaturas estariam acima de 1674,39K, que é o valor mínimo calculado para esse diagrama. Os testes 4-6 foram realizados abaixo desta temperatura mínima, ou seja, haveria formação de fases sólidas nas escórias geradas. Esse fato auxilia a explicar a dificuldade de precipitação das partículas metálicas nesses testes e essa inferência também é reforçada pelas temperaturas de fusão calculadas pelo FactSage e mostradas na Tabela 5.15.

Ainda de acordo com a Figura 5.24, a adição de calcário influencia positivamente o processo em certa medida, pois dilui o teor de ZrO_2 e tende a diminuir a temperatura de fusão da escória. No entanto, verifica-se que essas adições devem ser limitadas, pois podem modificar a composição das escórias, levando-as à parte superior do digrama, onde se localizam temperaturas de fusão mais altas. Essa constatação é consistente com inferências da abordagem anterior, cujos cálculos geraram as tabelas 5.15, 5.16 e 5.17.

As escórias estudadas possuem outros componentes em níveis significativos e neste contexto, a influência de 6% Al_2O_3 no ternário $CaO.SiO_2.ZrO_2$ foi avaliada e é mostrada na Figura 5.25.

Figura 5.25 – Influência de 6% de Al_2O_3 na fase totalmente fluida do ternário $CaO.SiO_2.ZrO_2$ a 1773 K.



Fonte: o autor, com dados de FactSage 8.0.

O *software* informa que a temperatura mínima calculada considerando essa diluição de 6% de Al_2O_3 é de 1621,28 K, o que representa uma diminuição em relação ao ternário sem diluições. Além disso, a área correspondente à fase totalmente fluida a 1773K foi aumentada, indicando que o Al_2O_3 pode influenciar positivamente nas condições de processamento. Entretanto, nota-se que processamentos a temperaturas mais baixas, como 1573K, ocorreriam na presença de fases sólidas na escória. Dessa forma, a precipitação de partículas metálicas seria dificultada, como verificado nos testes 4-6. Novamente, essa conclusão é consistente com os resultados mostrados nas tabelas 5.15, 5.16 e 5.17.

Outros componentes poderiam ainda atuar nas propriedades dessas escórias, incluindo suas temperaturas de fusão. Um exemplo seria Nb_2O_5 , que se apresenta em teores significativos. Porém, os bancos de dados disponíveis não permitiram traçar diagramas considerando esse componente, o que torna o estudo termodinâmico relativamente limitado.

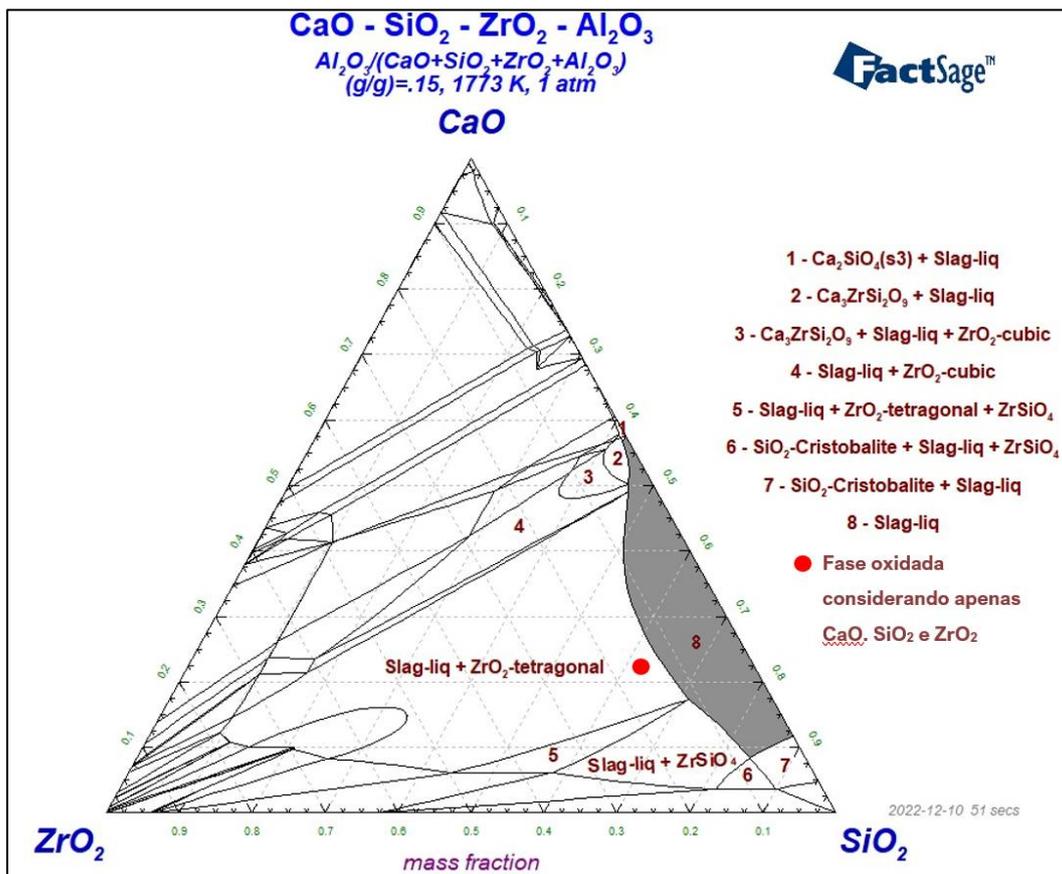
5.5.4 Efeito da adição de fluidificantes na fase totalmente fluida e viscosidade da fase oxidada

Nesse caso, para melhor compreensão do leitor, as isotermas não foram traçadas e focou-se na expansão da fase totalmente fluida a 1773K, o que favoreceria a coalescência e precipitação. Além disso, os diagramas anteriores mostraram temperaturas mínimas muito superiores às temperaturas de trabalho dos testes 4-6, ou seja, o uso de isotermas não beneficiou a compreensão do processamento em temperaturas mais baixas.

Diante do efeito benéfico da adição de 6% Al_2O_3 , explorou-se na Figura 5.26 a possibilidade de se expandir o uso desse fluidificante para otimizar as condições de processamento. Para isso, simulou-se uma diluição do ternário $\text{CaO.SiO}_2.\text{ZrO}_2$ com 15% Al_2O_3 e realizou-se posicionamento da fase oxidada do concentrado. Nota-se na figura que essa adição de Al_2O_3 poderia ser benéfica para escórias muito ácidas, pois há extensão da região correspondente à fase totalmente fluida na direção de SiO_2 . Entretanto, seu efeito é limitado no caso das escórias desse trabalho, pois não há expansão em direção à fase oxidada do concentrado. Ainda, conforme reportado na sessão 5.5.2, também não há previsão de redução de viscosidade com

adição de Al_2O_3 e, de fato, vários modelos indicam aumento do valor dessa propriedade. Com base nessas considerações, esse fluidificante não foi utilizado nos experimentos pirometalúrgicos.

Figura 5.26 – Influência de 15% de Al_2O_3 na fase totalmente fluida do ternário $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ a 1773 K.

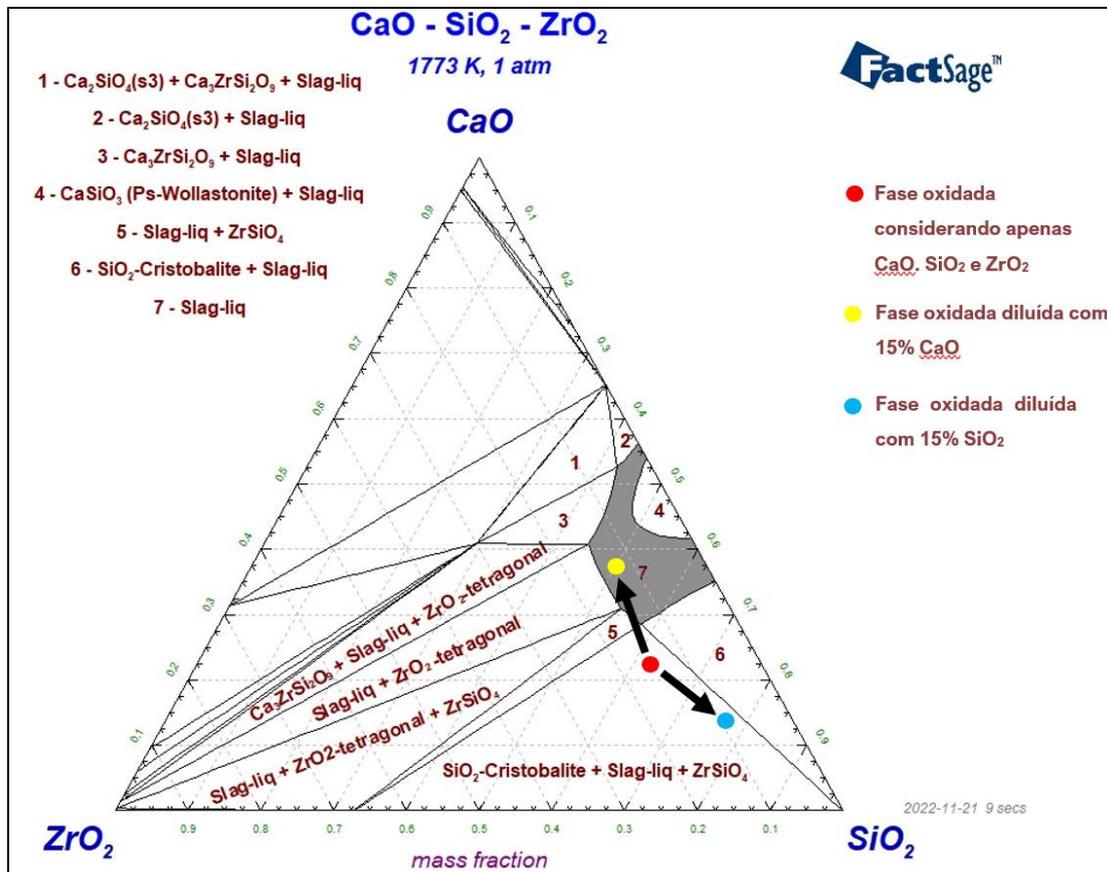


Fonte: o autor, com dados de FactSage 8.0.

Em seguida, avaliou-se o efeito de diluição com os fluidificantes SiO_2 e CaO , o que é mostrado na Figura 5.27. Verifica-se que, com adições de 15% de SiO_2 , a composição da fase oxidada se afastaria da região de fase totalmente fluida, o que não auxiliaria na otimização do processo. Por outro lado, a adição de 15% de CaO permite atingir a região correspondente à fase

totalmente fluida. Portanto, conforme inferido anteriormente, essa adição seria benéfica ao processo desde que realizada de forma controlada.

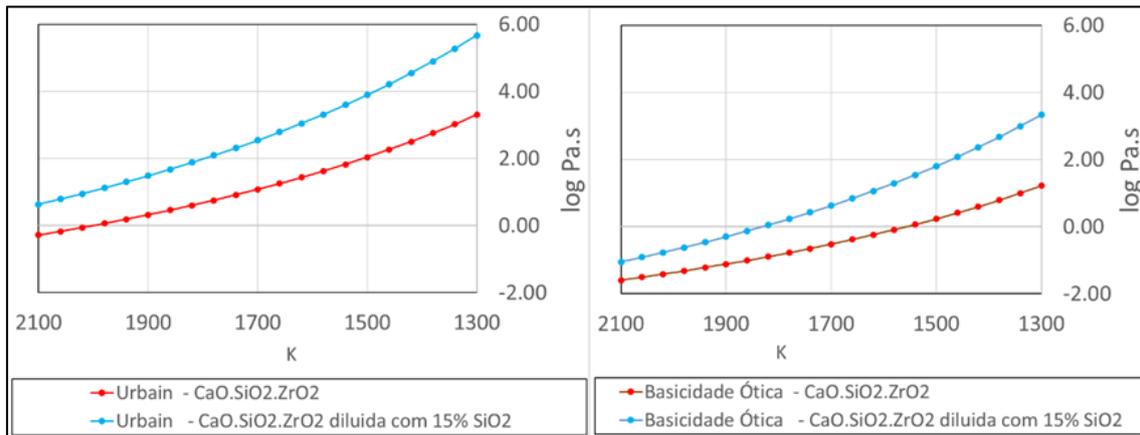
Figura 5.27 - Efeito da diluição da composição ternária da fase oxidada com 15% SiO₂ e 15% CaO no ternário CaO.SiO₂.ZrO₂ a 1773 K.



Fonte: o autor, com dados de FactSage 8.0.

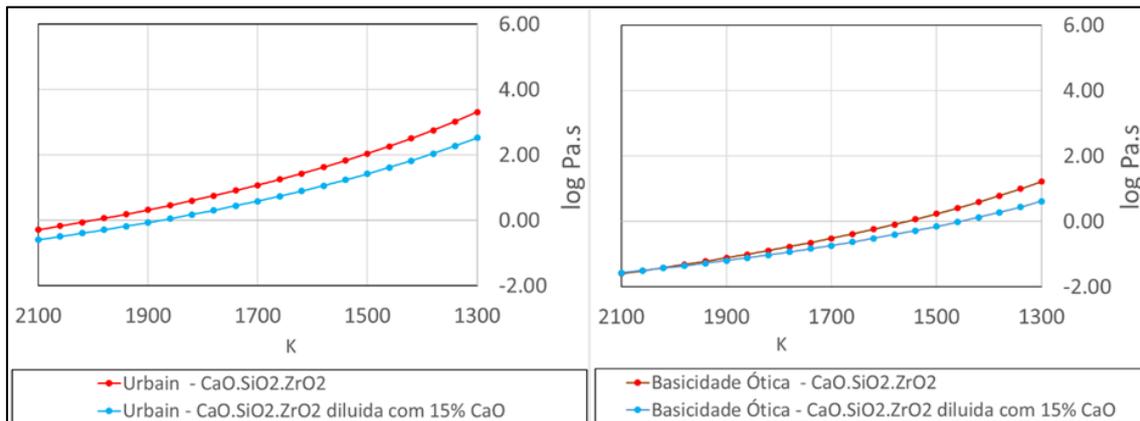
Com relação à viscosidade, a diluição com 15% SiO₂ resulta em um expressivo aumento do valor dessa propriedade conforme os quatro modelos estudados. Por outro lado, a adição de CaO diminui a viscosidade também conforme esses modelos. Como SiO₂ é reconhecidamente um formador de rede, assim como CaO é um modificador, justifica-se os resultados encontrados. Alguns gráficos gerados para adições de SiO₂ e CaO são mostrados nas Figuras 5.28 e 5.29, respectivamente.

Figura 5.28 - Efeito da diluição da fase oxidada de Sn em 15% SiO₂ na viscosidade conforme modelos de Urbain e basicidade ótica.



Fonte: o autor.

Figura 5.29 - Efeito da diluição da fase oxidada em 15% CaO na viscosidade conforme modelos de Urbain e basicidade ótica.

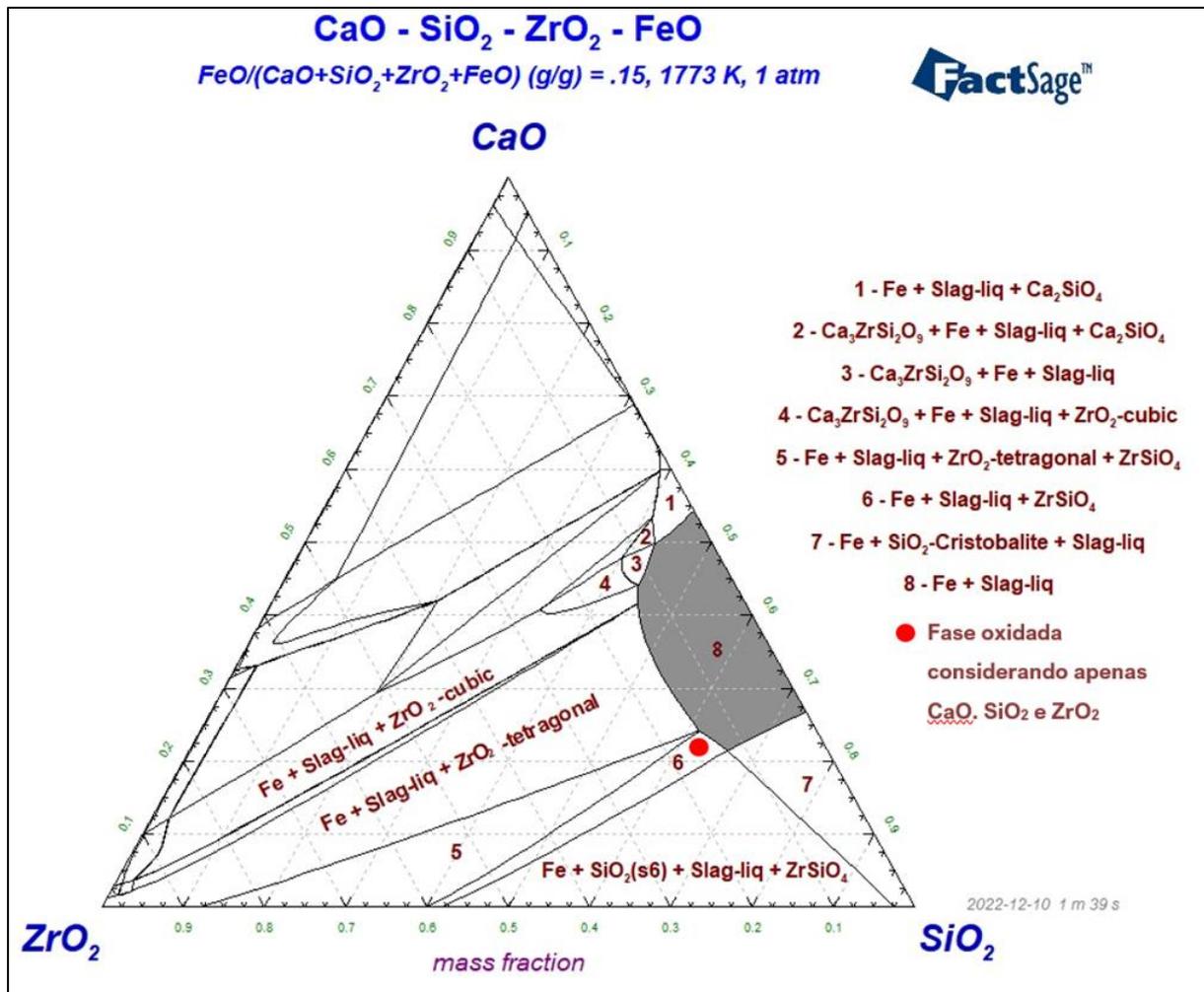


Fonte: o autor.

Alternativamente à adição de CaO e SiO₂, considerou-se também a diluição da fase oxidada com FeO. Os efeitos da fluidificação com 15% FeO na temperatura de fusão de um sistema CaO.SiO₂.ZrO₂ a 1773 K são ilustrados na Figura 5.30. Nesse caso, verifica-se expansão da fase totalmente fluida na direção da composição da fase oxidada do concentrado, sendo o uso de FeO, portanto, em princípio benéfico ao processo. Ainda, de acordo com o diagrama, essa fluidificação também geraria Fe metálico. Entretanto, esse fato não seria um impedimento para

o processamento do concentrado de Sn desse estudo, considerando-se que o Sn já se encontra na forma de liga FeSn. Haveria apenas uma diluição da liga obtida.

Figura 5.30 – Influência de 15% de FeO na fase totalmente fluida de um ternário CaO.SiO₂.ZrO₂ a 1773 K.

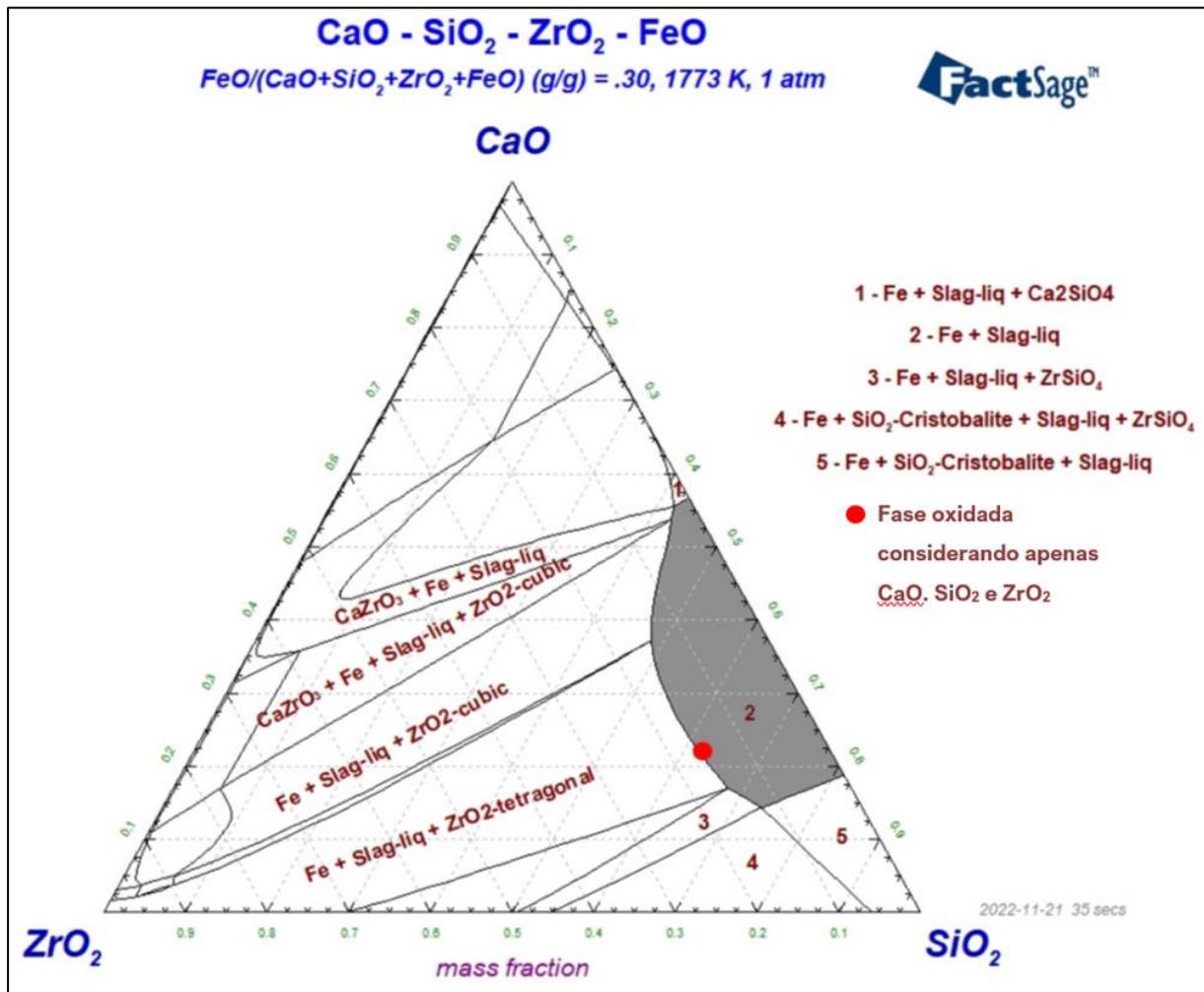


Fonte: o autor, com dados de FactSage 8.0.

Nessa mesma figura, verifica-se que a composição da fase oxidada do concentrado se encontra nas proximidades de Slag-liq, ou seja, há um alto percentual de fase líquida. Ademais, é nítido que uma pequena adição de CaO pode levar a composição para dentro da região correspondente à fase totalmente fluida.

A diluição da fase oxidada com FeO de 30% é exposta na Figura 5.31, no qual a área de escória totalmente fluida é ainda maior. A composição da fase oxidada adentra essa fase, embora em seu limiar. De forma similar ao verificado anteriormente, uma pequena adição de CaO também poderia ser benéfica, levando a composição em direção ao centro da área de fase líquida.

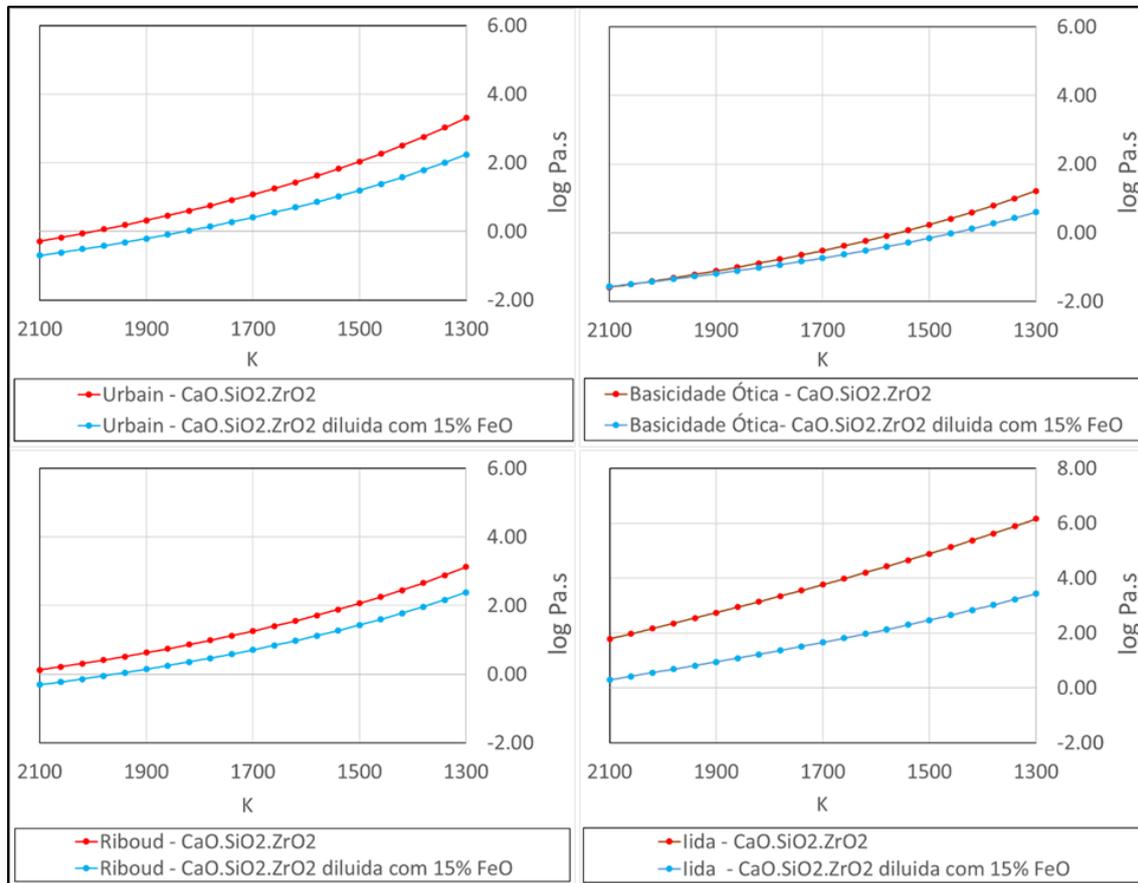
Figura 5.31 – Influência de 30% de FeO na fase totalmente fluida de um ternário CaO.SiO₂.ZrO₂ a 1773 K.



Fonte: o autor, com dados de FactSage 8.0.

Com relação à viscosidade, a adição de FeO demonstra benefícios ao processo, com diminuição do valor dessa propriedade. Esse efeito foi verificado pelos quatro modelos para uma diluição de 15% FeO, o que é mostrado na Figura 5.32.

Figura 5.32 - Efeito da diluição da fase oxidada de Sn em 15% FeO na viscosidade conforme modelos de Urbain, Riboud, basicidade ótica e Iida.



Fonte: o autor.

Portanto, com base nos estudos de viscosidade e temperatura de fusão, verifica-se potencial do uso de FeO e CaO para atingimento da fase totalmente fluida 1773K, assim como diminuição da viscosidade da fase oxidada. Tanto adições individuais desses componentes, quanto em conjunto, poderiam auxiliar na otimização do processamento da fase oxidada e, por extensão,

do concentrado de Sn. Outro ponto que conta a favor da adição conjunta é que o sistema tenderá a se aproximar de um ternário $\text{CaO.SiO}_2.\text{FeO}$, ou seja, o sistema descrito classicamente por Wright (1982) e cujos registros informam escórias com baixos teores de Sn finais.

Por fim, uma restrição dessa análise termodinâmica é a incerteza sobre o efeito desses fluidificantes em processamentos realizados a temperaturas mais baixas, como 1473-1573K. Em tese, deveria haver formação de fase sólida e dificuldade de precipitação. Entretanto, a falta de dados termodinâmicos para alguns óxidos, como Nb_2O_5 , dificulta a assertividade dessa previsão. Além disso, vale lembrar que Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e SnO_2 levaram à valores irrealis para essa propriedade. Portanto, diante dessas incertezas, requer-se testes empíricos para verificar as condições de processamento, o que será descrito na sessão 5.7.

5.5.5 Termodinâmica do sistema FeO-SnO/Sn-Fe

Embora em tópicos anteriores tenha-se demonstrado o potencial da diluição da fase oxidada com FeO para ampliação da fase fluida e diminuição da viscosidade, essa adição deslocaria o equilíbrio da eq. 3.8 no sentido inverso ao desejado, o que poderia levar à maiores perdas de Sn na forma de $\text{SnO}_{(l)}$.

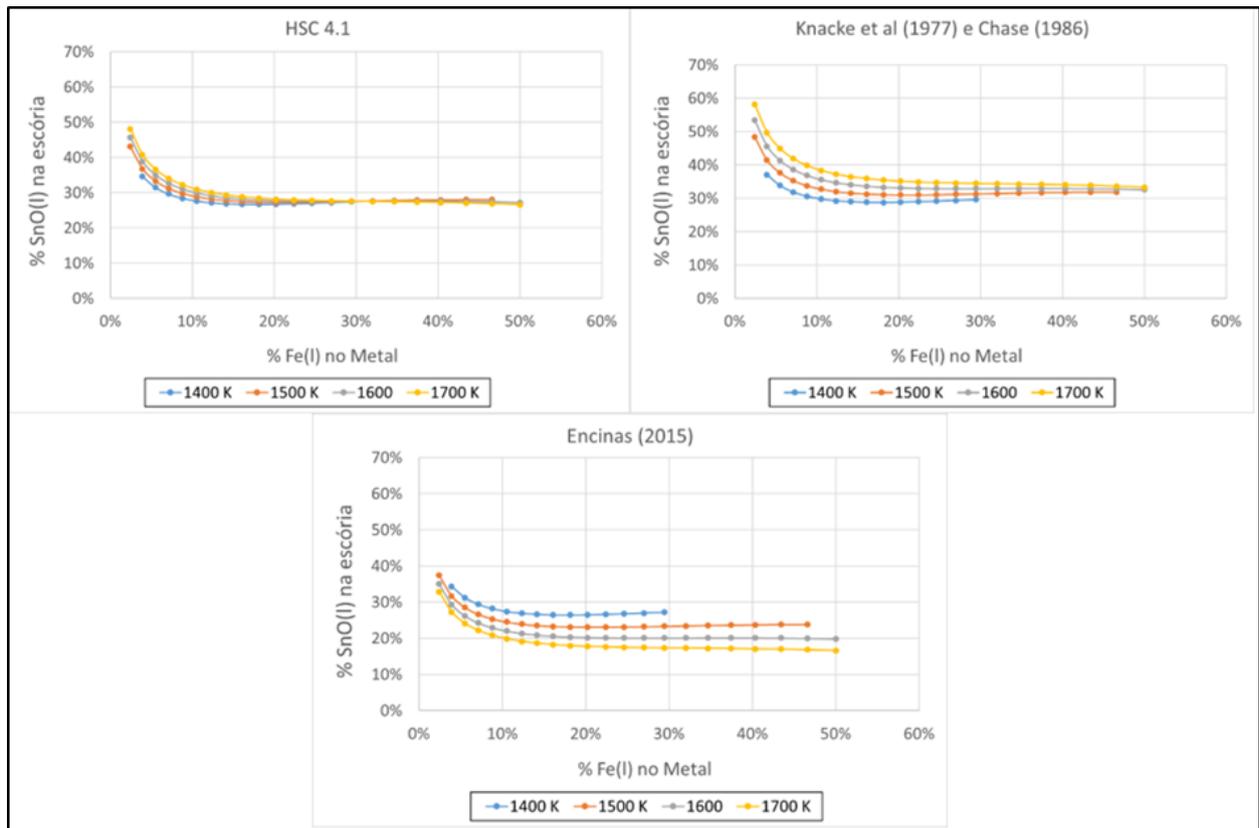


Haveria também formação de $\text{Fe}_{(l)}$, que havia sido indicado nos diagramas gerado pelo *software* FactSage, embora $\text{SnO}_{(l)}$ não tivesse sido avaliado naquele estudo. Dessa forma, torna-se interessante a compreensão da termodinâmica do equilíbrio entre esses componentes, considerando que, com a adição de carepa, haverá maior quantidade de $\text{SnO}_{(l)}$ e $\text{Fe}_{(l)}$ no sistema.

Por questões didáticas, optou-se por demonstrar os cálculos termodinâmicos no Apêndice C, para que esta seção possa focar nos resultados obtidos, que foram compilados na Figura 5.33. Essa figura mostra que a geração de uma liga de Sn mais pura, com menores teores de $\text{Fe}_{(l)}$ resulta em maiores teores de $\text{SnO}_{(l)}$ na escória, o que é consistente com a eq. 3.8. Embora esses cálculos sejam simplificados por não abordarem mais componentes, são condizentes com o processamento de cassiterita em duas etapas. Conforme reportado na sessão 3.3, numa primeira

etapa há menor aporte de carbono, gerando uma liga de Sn mais pura. Já numa segunda etapa, há maior adição de redutor com conseqüente formação de liga FeSn (WRIGHT, 1982; GRAF, 2000, CLEMENTE *et al.*, 2017). De fato, o processamento em duas etapas auxilia a explicar o motivo pelo qual as inclusões metálicas encontradas na escória primária desse trabalho se tratam de ligas FeSn. Em outras palavras, essas escórias foram processadas em etapas sendo ao menos uma delas sob ambiente altamente redutor. Portanto, houve redução de Fe e Sn e formação dessa liga.

Figura 5.33 - Perda de Sn na forma de SnO na escória em função do teor de Fe no metal.



Fonte: o autor, com informações de A) HSC 4.1 B) Knacke *et al.* (1977) e Chase (1986), C) Encinas (2015).

Ainda, nota-se na Figura 5.33 que maior presença de Fe na liga eleva o rendimento de Sn, devido à diminuição de perdas de SnO_(l) para a escória. Esse fato é condizente com os resultados

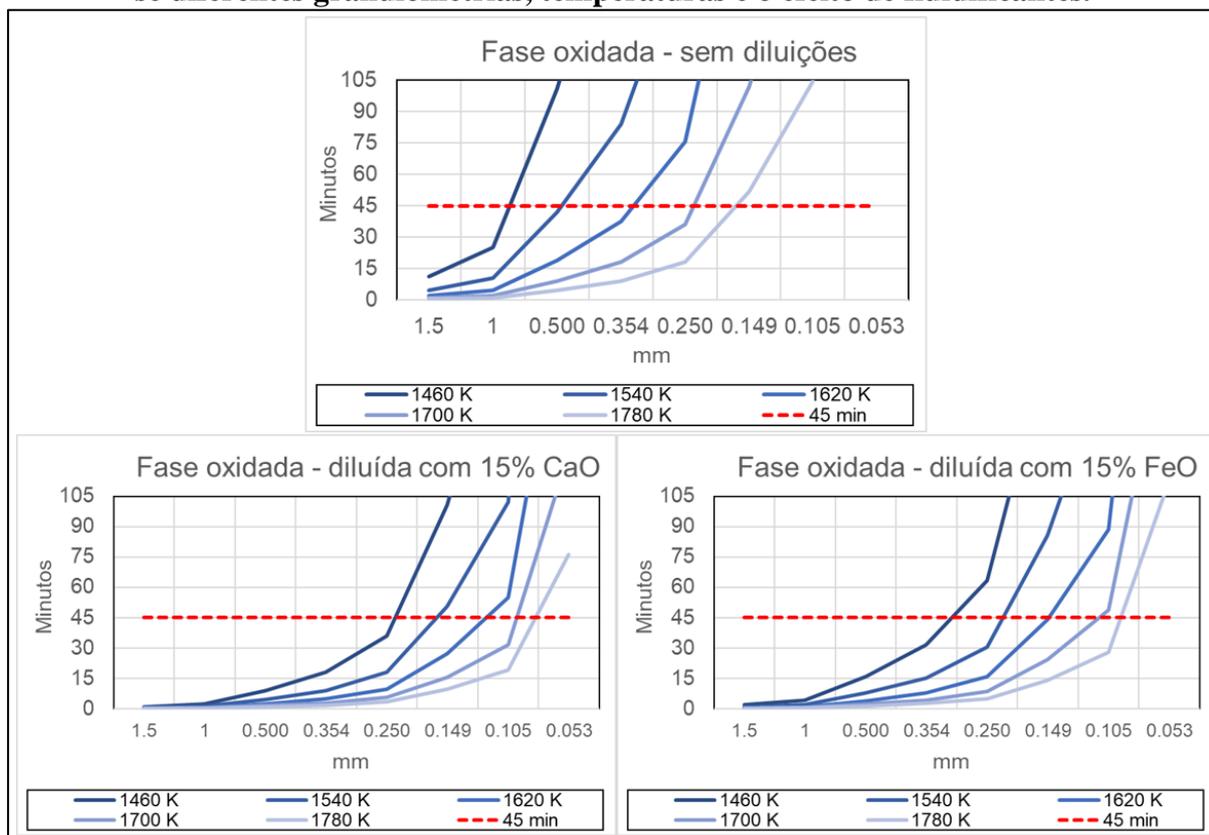
do teste 1, por exemplo, no qual baixo valor de SnO_2 foi medido na fração não-magnética. A mesma figura também indica que uma diluição da liga com Fe acima de 10% não gera diminuição expressiva da perda de Sn. Portanto seria, em tese, interessante objetivar liga FeSn com 10% de Fe. Entretanto, esse elemento está presente tanto no minério quanto nas ferramentas de furação (barras, tubos trefilados usados para passagem de oxigênio, etc). Portanto, atingir esse objetivo não é necessariamente factível em ambiente industrial.

Com relação à proposição de adição de FeO para otimizar o processamento de escórias, haveria, portanto, vantagens e desvantagens. Devido à complexidade da composição do concentrado, seria interessante verificar empiricamente se tal perda ocorreria de fato e se seria significativa frente aos potenciais benefícios relatados. Por fim, uma alternativa seria diminuir a atividade do FeO, por exemplo por meio de adição conjunta de CaO e FeO.

5.5.6 Tempo de precipitação das partículas metálicas conforme Lei de Stokes

Para essa avaliação, a densidade da liga do teste 1 foi determinada como $7,07\text{g/cm}^3$, e a de sua fração não-magnética, $2,40\text{g/cm}^3$, pelo método de Arquimedes. Os gráficos expostos na Figura 5.34 mostram os tempos calculados para precipitação das partículas metálicas variando entre 1,5-0,053 mm e entre 1460-1780 K, considerando a composição da fase oxidada do concentrado. A mesma figura mostra o efeito de uma diluição da fase oxidada em 15% CaO e, por fim, em 15% de FeO. Ressalta-se que uma linha foi traçada em 45 minutos, que é o tempo de residência dessas partículas na temperatura objetivada de cada teste realizado no forno de resistência de carbono. Ainda, verifica-se nessa figura que a temperatura tem relação direta com o tempo de precipitação das partículas metálicas, ou seja, quanto maior a temperatura, menor o tempo requerido para determinada granulometria.

Figura 5.34 – Tempo estimado para precipitação das partículas metálicas considerando-se diferentes granulometrias, temperaturas e o efeito de fluidificantes.



Fonte: o autor.

Analisando-se primeiramente a fase oxidada sem qualquer diluição, verifica-se que, com 45 minutos de experimento, partículas maiores que cerca de 1,0 mm de diâmetro seriam precipitadas a 1460 K. A 1780 K, temperatura próxima àquela dos testes 1 e 2, partículas um pouco maiores que 0,149 mm de diâmetro precipitariam nesse tempo. Em outras palavras, a 1780K haveria precipitação de uma faixa granulométrica muito maior quando comparado com a temperatura anterior. Apesar disso, vale enfatizar que aproximadamente 40% da massa do concentrado se encontra em fração menor 0,149mm, conforme análise granulométrica realizada (disponível na Figura 5.10). Sem demais considerações, poder-se-ia pensar que a fração mais fina não deveria precipitar nas condições experimentais. Entretanto, isso seria inconsistente com os resultados obtidos nos testes 1-2. Há algumas explicações para essa aparente divergência: primeiramente, ressalta-se que esses cálculos são simplificados pois, por exemplo,

partem do princípio de que a escória é totalmente líquida, que o valor da viscosidade está correto e que todas as partículas metálicas se encontram no topo da carga. Porém, outro fator de alta relevância é a coalescência metálica verificada ao longo do processamento nos testes no forno de resistência. Em outras palavras, há choque entre partículas metálicas líquidas, o que leva à formação de partículas maiores e, por consequência, a uma diminuição do tempo de precipitação. Esse fator é especialmente importante para processamentos a temperaturas mais baixas, no qual o tempo requerido para precipitação é ainda maior.

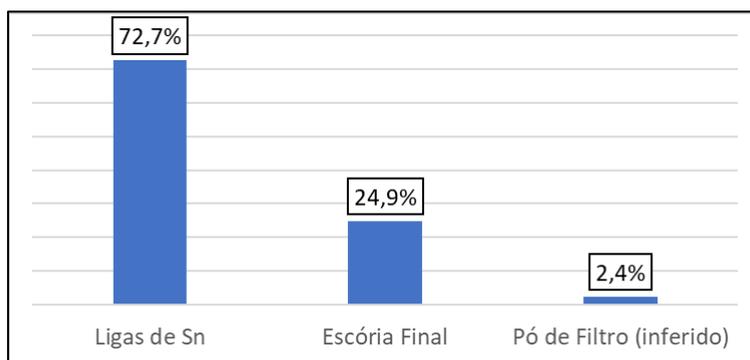
A Figura 5.34 mostra ainda que há um impacto positivo dos fluidificantes CaO e FeO na redução do tempo de precipitação, o que decorre da diminuição da viscosidade da fase oxidada. Por exemplo, considerando-se o tempo experimental de 45 minutos e 1780 K, com a adição de 15% CaO ou 15% FeO, seria possível recuperar partículas ao menos com 0,105 mm de diâmetro. Esse valor contrasta com o cálculo para as mesmas condições sem diluição, no qual somente seriam recuperadas partículas acima de 0,149mm.

5.6 Resultados dos testes em EAF e medições de temperatura de vazamento de metal e escória

Foram realizados 2 testes no EAF e, em ambos os casos, as escórias possuíam alto teor de ZrO_2 , além de componentes em comum com o concentrado estudado como CaO, SiO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , dentre outros. Portanto, é possível relacionar as conclusões desses experimentos com aquelas dos testes realizados no forno de resistência de carbono.

No primeiro teste (EAF1), objetivou-se apenas a compreensão das condições operacionais, assim como das dificuldades encontradas durante processamento industrial dessas escórias. Por exemplo, verificou-se a necessidade de controle manual do forno pelos primeiros 40 minutos de operação, devido à instabilidade de posicionamento do eletrodo. Somente após a formação de um líquido houve estabilização do eletrodo e, assim, alternou-se o controle para modo automático. Após a finalização do processo, um balanço de massa foi aferido e é mostrado na Figura 5.35.

Figura 5.35 – Distribuição de Sn nas saídas do teste EAF1.



Fonte: o autor.

É interessante notar que grande parte do Sn foi encontrado na escória final, cujo teor medido de SnO₂ foi de 6,60%. Esse valor é superior ao reportado por Wright (1982) e Graf (2000), que estudaram escórias de Sn do sistema CaO.SiO₂.FeO e é compatível com aquele descrito por Clemente *et al.* (2017), que pesquisaram sobre concentrados similares aos dessa tese. Uma fotografia tirada das escórias finais desse teste é disponibilizada na Figura 5.36, no qual também é evidente a presença de fase metálica, responsável pelo alto teor de SnO₂. Dessa forma, foi possível verificar “*in-loco*” a origem da perda de Sn.

Figura 5.36 - Parte da escória final do teste EAF1.



Fonte: o autor.

Efetuuou-se também considerações teóricas e cálculos com relação à viscosidade e temperatura de fusão de escórias contendo alto teor de ZrO₂, já descritas nas sessões 3.4.2, 3.4.3, assim

como 5.5. Esses resultados foram compilados e geraram uma publicação de nome “*Recovery Of Tin From High ZrO₂ Tin Slags*” (Clemente *et al.*, 2022) de tradução livre: “Recuperação de Sn a partir de escórias com alto teor de ZrO₂”. Sua referência se encontra na seção 9 - Publicações do Autor Relacionadas ao Trabalho.

Em um segundo teste (EAF2), foram medidas temperaturas de vazamento durante processamento de um outro lote de escórias que também continha alto teor de ZrO₂. É importante destacar que não foi possível medir as temperaturas da liga e da escória final separadamente. Tal fato ocorreu porque somente no início do vazamento, por um curto período, foi observado que um único líquido era vazado do forno. Portanto, as medições realizadas se referem ao fluxo combinado destes.

Devido à diferença de densidade entre metal e escória, pode-se inferir com boa assertividade que o líquido vazado inicialmente se trata de liga contendo Sn. Entretanto, como apresentado na Figura 5.37, ocorreu uma rápida mudança de cor durante o vazamento, indicando que a escória também começa a fluir através da fura. Apesar dessas considerações, essa diferenciação a olho nu ou mesmo com uso de vídeo é bastante dificultada e é também provável que haja metal ocluso sendo vazado junto com a escória.

Figura 5.37 –Vazamento de metal/escória em uma corrida do teste EAF2.

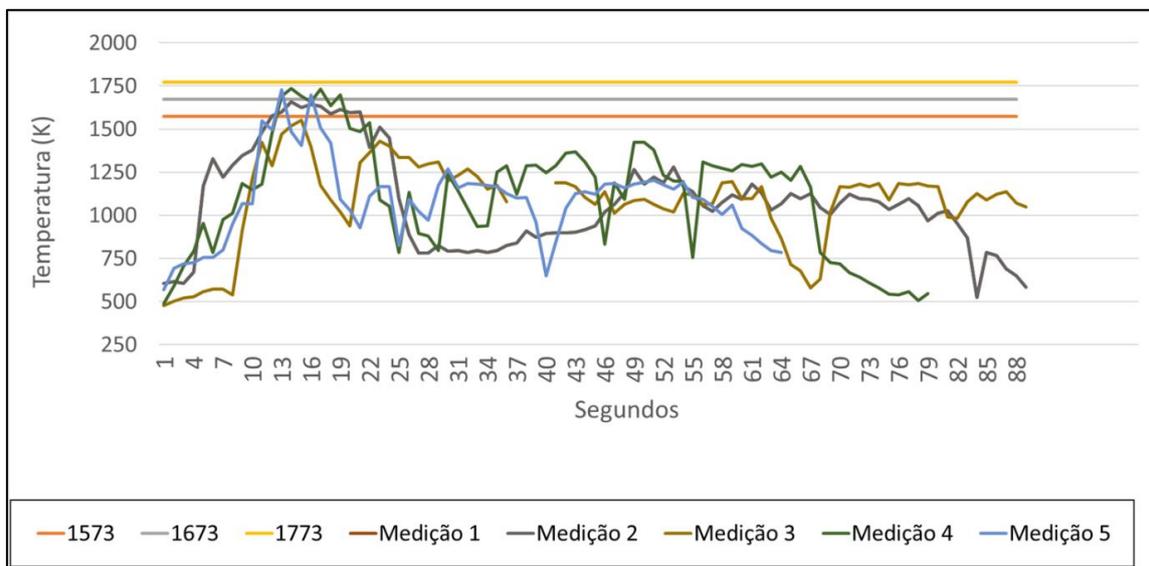


Fonte: o autor.

A Figura 5.38 apresenta as temperaturas medidas, no qual cada curva representa uma corrida diferente e o eixo horizontal representa o tempo medido desde o início do vazamento de metal e escória. Como pode ser visto, as curvas apresentam temperaturas superiores no início do

vazamento, superando 1673K. Esse fato também coincide com uma maior quantidade de metal e escória sendo vazado do forno e infere-se que esses materiais estavam posicionados logo abaixo da ponta do eletrodo, sendo liberados assim que o vazamento se inicia. Verifica-se também que a temperatura diminui ao longo do procedimento, o que pode estar relacionado ao vazamento de material originalmente localizado em áreas mais altas do forno. Essas regiões, que estão mais distantes da ponta do eletrodo (onde o arco elétrico é formado), tendem a ter temperaturas mais baixas.

Figura 5.38 – Medidas de temperaturas de vazamento do teste EAF2.



Fonte: o autor.

A temperatura mais alta registrada durante essas medições foi em torno de 1737K e esse valor é compatível com o limite superior relatado na literatura para processamento de escórias de Sn, que é de 1773K (Graf, 2000), bem como com a faixa de temperatura utilizada nos testes 1-3 (1773-1673K). Verifica-se ainda na Figura 5.38 que a maior parte da operação de vazamento foi registrada abaixo de 1573K e que, em uma dessas medições, essa temperatura não foi sequer atingida (Medição 3). É provável que tenha ocorrido alguma perda de temperatura entre a parte interna do furo de corrida e o ponto de medição. No entanto, mesmo considerando esse fato, além também de possíveis erros experimentais, esses resultados indicam que pelo menos parte

do vazamento pode ocorrer em temperaturas que levam à oclusão de partículas metálicas não precipitadas. Essas temperaturas, conforme indicado pelos estudos termodinâmicos, geram presença de fase sólida, o que dificulta a precipitação das partículas metálicas.

Portanto, o teste EAF2, assim como os testes 1-6 e os estudos termodinâmicos auxiliam a explicar a origem de fase metálica nas escórias contendo alto teor de ZrO_2 , que é consequência de sua alta temperatura de fusão, aliada a temperaturas mais baixas de processamento. Esses resultados foram compilados em um artigo de nome “Investigation of the presence of metallic phases in brazilian tin slags” (Clemente *et al.*, 2023) e que foi elaborado em conjunto com o IFES. Sua referência se encontra na seção 9 - Publicações do Autor Relacionadas ao Trabalho.

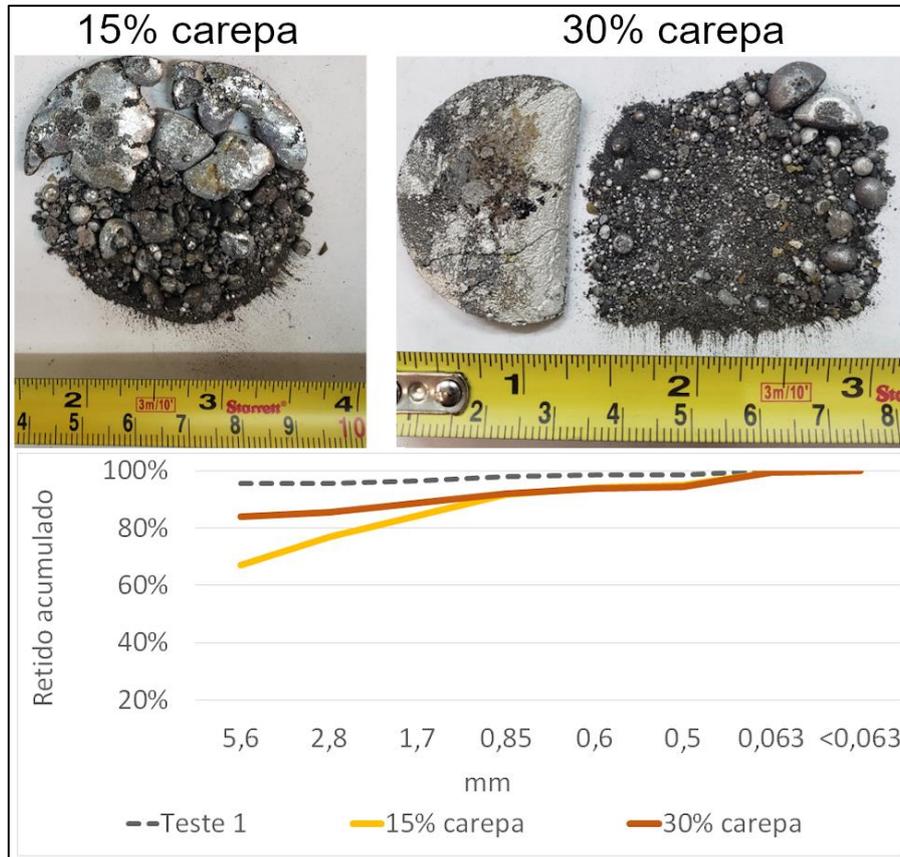
5.7 Primeira estratégia de otimização: temperaturas mais baixas de processamento

A primeira estratégia de otimização envolveu a investigação da adição de FeO e CaO como fluidificantes em processamentos realizados em temperaturas mais baixas. Nesse contexto, foram realizados testes a 1573K com adições individuais de carepa como fonte de FeO. Depois, as adições conjuntas de calcário e carepa foram investigadas entre 1573-1473 K. Vale lembrar que os estudos termodinâmicos indicaram altas temperaturas de fusão para as escórias de Sn estudadas (ao menos 1621,28 K para o quaternário $CaO.SiO_2.ZrO_2$ com 6% de Al_2O_3), mas esses resultados foram limitados pela necessidade de extrapolação ou falta de dados termodinâmicos para alguns componentes. Dessa forma, optou-se por testar empiricamente o efeito dos fluidificantes citados.

A Figura 5.39 apresenta fotografias dos botões metálicos obtidos nos testes 7 e 8, no qual foi adicionado somente carepa. Essa figura também disponibiliza uma curva de distribuição granulométrica das partículas metálicas. Verifica-se que a utilização desse fluidificante resultou num efeito pronunciado sobre a coalescência metálica. Por exemplo, a adição de 15% de carepa no teste 7 gerou um nível de coalescência superior à adição de 30% de calcário. Além disso, nota-se que foi possível obter um botão metálico no fundo do cadinho com 30% de carepa no teste 8, o que somente havia sido possível parcialmente com adição de 45% de calcário. Apesar disso, ainda assim verificou-se fração metálica oclusa na escória final do teste 8, que foi

recuperada por separação magnética. Essa fração também é mostrada na figura 5.39, ao lado do botão metálico desse teste.

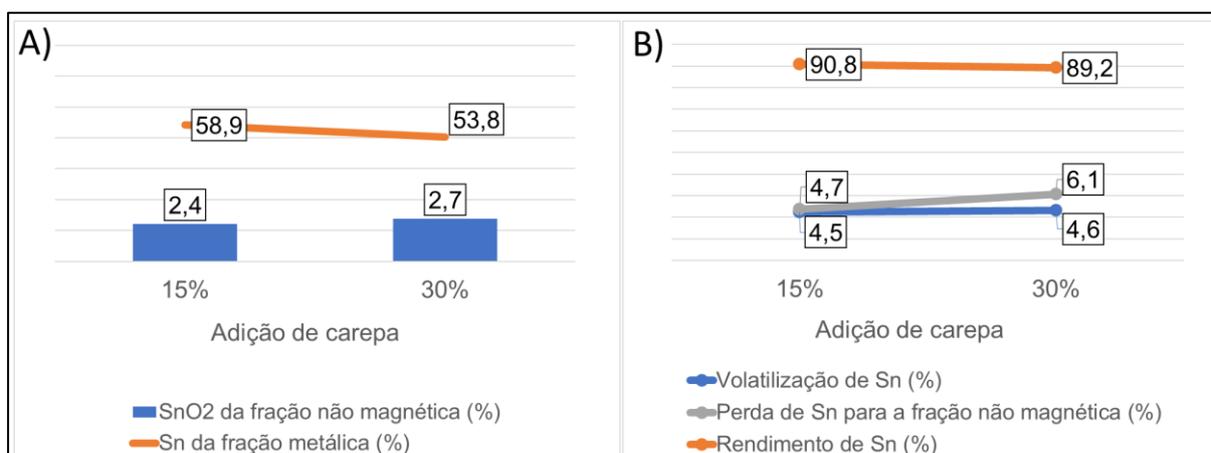
Figura 5.39 – Influência da fluidificação com carepa na coalescência metálica a 1573 K.



Fonte: o autor.

Como indicado na Figura 5.40A, níveis crescentes de SnO_2 foram encontrados na fração não-magnética conforme mais carepa foi adicionada. De acordo com a eq. 3.8, parte do Sn pode ter sido oxidado, e não foi recuperado magneticamente sob as condições experimentais, aumentando as perdas para a fração não-magnética. Essa inferência é reforçada pela diminuição do teor de Sn nas frações magnéticas, quando comparado com os testes anteriores, o que também é mostrado na mesma figura.

Figura 5.40 – Influência da variação de carepa A) no (%) Sn da fração metálica e (%) SnO₂ da fração não-magnética B) na volatilização de Sn, perda de Sn para a fração não-magnética e rendimento de Sn a 1573K.



Fonte: o autor.



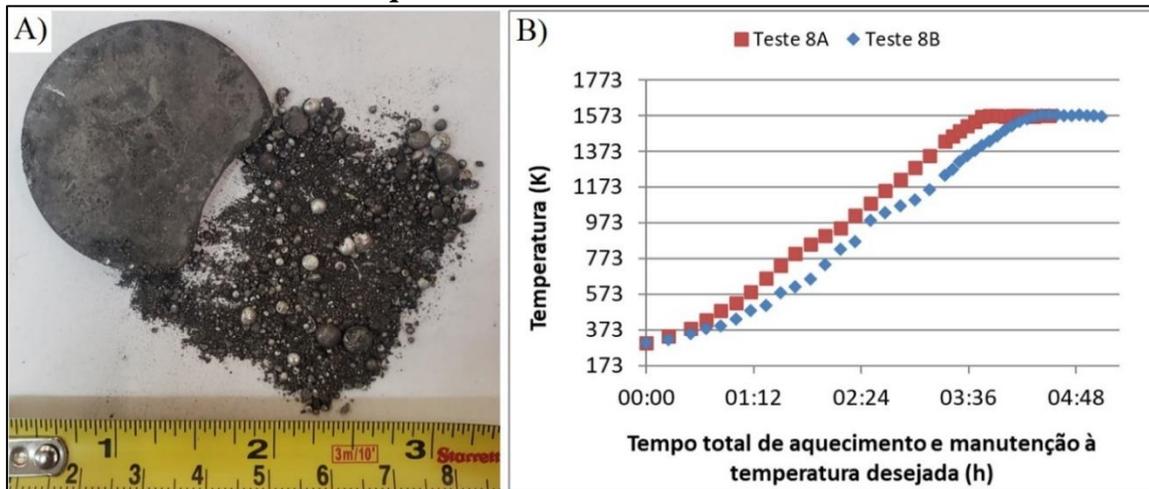
Além disso, não se pode descartar que também tenha ocorrido redução parcial de FeO pelo carbono do cadinho, pois foi verificado desgaste na parte superior deste, onde se localiza a escória. Esse ocorrido inclusive levou à decisão de limitar a adição de FeO em 30%, enquanto o planejamento original seria o de expandir para 45%, como havia sido realizado com calcário.

Verificou-se nesses testes uma volatilização superior aos anteriormente realizados na mesma temperatura. Essa variou entre 4,5-4,6% de Sn e é ilustrada na Figura 5.40B. De acordo com Yu *et al.* (2016), a volatilização de Sn é facilitada pela oxidação para SnO ou SnO₂, o que pode ter contribuído para esse fato. Como consequência, verificou-se nesses testes que o rendimento de Sn foi ligeiramente inferior testes anteriores, variando entre 90,8-89,2%. Ainda, devido à inferida oxidação de Sn, as perdas para a fração não-magnética também aumentaram conforme mais carepa foi adicionada.

Destaca-se que dois testes foram efetuados com 30% de carepa e tiveram resultados visualmente contrastantes. A fração metálica do teste 8B é exposto na Figura 5.41A e é nítido

que esse teste levou à formação de um botão metálico de proporções significativas, além de uma menor quantidade de fração oclusa quando comparado com o teste 8A, que foi ilustrado na Figura 5.39.

Figura 5.41 – A) Fração metálica do teste 8B. B) Comparação entre curvas de aquecimento dos testes 8A e 8B.



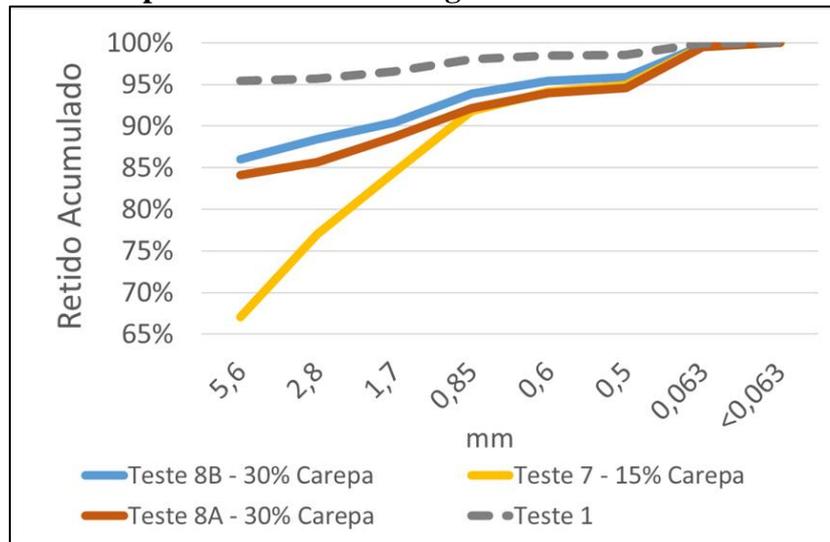
Fonte: o autor.

Verificou-se que ao longo dos experimentos ocorreu um desgaste progressivo da resistência de carbono e em situações nas quais a resistência se mostrou muito desgastada, o tempo requerido para atingir determinada temperatura foi muito superior. Dessa forma, ao se comparar as curvas de aquecimento dos testes 8A e 8B, vê-se uma diferença nítida entre essas, o que é mostrado na Figura 5.41B. O teste 8A foi realizado após a troca da resistência, de forma que a curva de aquecimento foi constante e, em cerca de 3h e 30 minutos, atingiu-se 1573 K. Já, o teste 8B, foi realizado com resistência já bastante desgastada e o tempo necessário para atingir a mesma temperatura foi cerca de 40 minutos maior. Dessa forma, a carga fundida teve mais tempo para coalescer, por exemplo, entre 1373-1573 K, o que provavelmente influenciou esses resultados. Portanto, o teste 8B não foi considerado para a elaboração da Figura 5.40, uma vez que teve um parâmetro de processo alterado de forma não intencional.

Uma recuperação de 88,8% foi medida no teste 8B, valor ligeiramente inferior ao encontrado no teste 8A. Esse fato decorre de maior volatilização medida no teste 8B, o que foi

provavelmente influenciado pelo maior tempo de residência nas temperaturas superiores da curva de aquecimento do teste. Nota-se na Figura 5.42 que a coalescência metálica do teste 8B é superior à do 8A. A diferença entre as curvas só não é maior porque as malhas escolhidas não refletem a distribuição das partículas mais grossas, acima de 5,6mm.

Figura 5.42 – Comparativo entre curvas granulométricas dos testes 7, 8A e 8B.



Fonte: o autor.

Para melhor compreensão do leitor, as análises das frações não-magnéticas e metálicas dos testes 7-8 estão dispostas nas tabelas 5.18 e 5.19, respectivamente. Como esperado, os teores de FeO aumentam conforme mais carepa é adicionada, e demais componentes são diluídos.

Tabela 5.18 - Composição das frações não-magnéticas dos testes 7-8.

Teste	SnO ₂ (T) (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	ZrO ₂ (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Ta ₂ O ₅ (%)	Outros (%)
7	2,4	15,0	37,1	13,3	8,7	7,1	5,2	1,1	1,1	0,8	6,4
8A	2,7	26,8	30,4	10,9	7,5	6,0	4,1	1,0	0,9	0,7	5,9
8B	2,6	26,4	32,0	11,7	7,8	6,2	4,3	1,1	0,9	0,6	3,5

Fonte: o autor.

Tabela 5.19 - Composição das frações metálicas dos testes 7-8.

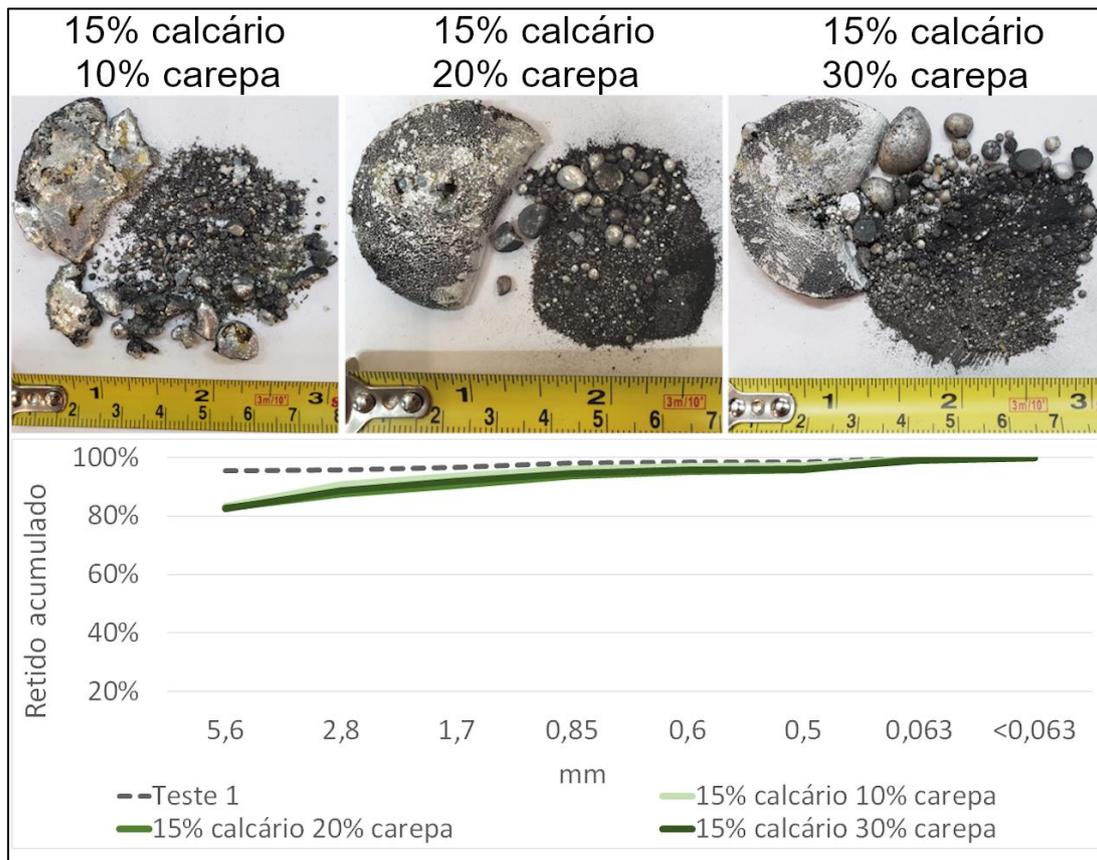
Teste	Sn (T) (%)	Fe (%)	Nb (%)	Si (%)	Pb (%)	Ca (%)	Zr (%)	Mn (%)	Cr (%)	Cu (%)	Outros (%)
7	58,9	38,0	0,1	0,7	1,0	0,3	0,1	0,1	0,0	0,2	0,63
8A	53,8	43,0	0,1	0,6	1,2	0,4	0,1	0,1	0,0	0,3	0,51
8B	53,9	43,7	0,0	0,6	0,9	0,2	0,1	0,1	0,0	0,2	0,31

Fonte: o autor.

Em seguida, a adição combinada de calcário e carepa foi explorada nos testes 9-15, nos quais um possível efeito benéfico seria a diminuição da atividade do FeO, de forma que a erosão do cadinho seria mitigada. Ainda, inferiu-se ser possível que a reação exposta na eq. 3.8 também pudesse ser afetada pelo mesmo motivo e que menos Sn viesse a ser oxidado.

Iniciou-se essa investigação pela temperatura de 1573 K. As frações metálicas obtidas nos testes 9-11, assim como as curvas granulométricas, são mostradas na Figura 5.43, que revela a formação de um botão metálico já com 15% de calcário e 10% de carepa. Analisando-se as curvas granulométricas, vê-se que, em geral, a coalescência foi melhorada quando comparada com as adições individuais dos fluidificantes. Entretanto, o aumento da adição de carepa de 10% a 30% não afetou a coalescência considerando uma granulometria <5,6mm. Ademais, é também evidente pelas fotos que os botões metálicos tiveram um aumento de tamanho conforme mais carepa foi adicionada. Em outras palavras, a coalescência metálica foi melhorada considerando-se granulometria superior a 5,6mm, com conseqüente formação de maior botão metálico. Essa inferência será mais bem explorada em testes posteriores (testes 16-18).

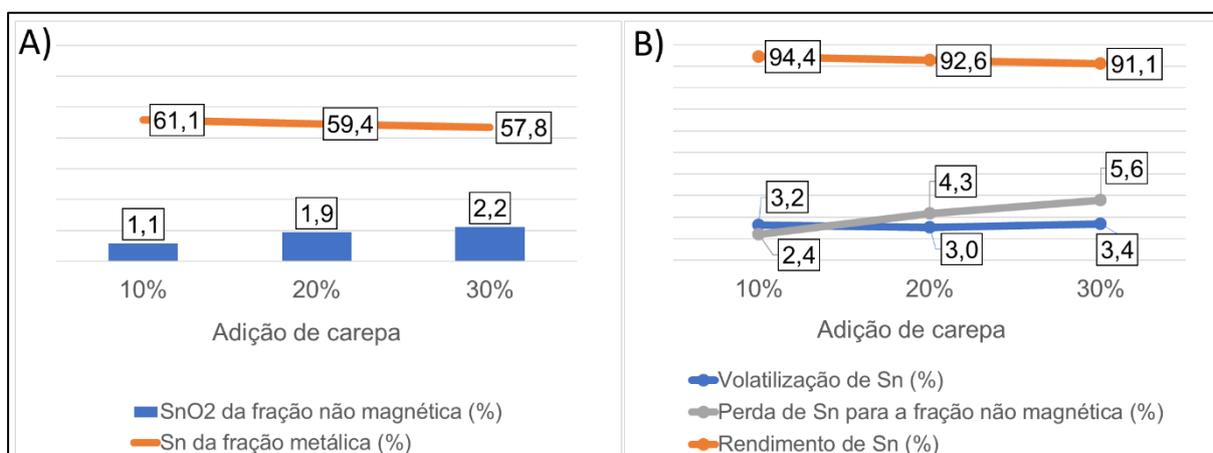
Figura 5.43 – Influência da fluidificação com calcário e carepa na coalescência metálica a 1573 K.



Fonte: o autor.

De forma consistente com os resultados anteriores, adições crescentes de carepa levaram à queda do teor de Sn na fração metálica, o que é exposto na Figura 5.44A. Entretanto, é interessante notar que essa queda foi mais branda do que com adições individuais de carepa. Por exemplo, enquanto com 30% carepa o teor de Sn foi de 53,8%, com 15% calcário e 30% de carepa o teor foi de 57,8%. Ainda que de forma preliminar, esse fato indica que a atividade do FeO pode ter sido de fato afetada pela adição conjunta. Como consequência, efeito similar foi verificado para a fração não-magnética, pois com 15% de carepa o teor medido de SnO₂ foi de 2,4% e, mesmo com 30% carepa e 15% calcário, encontrou-se apenas 2,2%. É, portanto, evidente que houve menor oxidação de Sn.

Figura 5.44 – Influência de adição fixa de calcário e variação de carepa A) no (%) Sn da fração metálica e (%) SnO₂ da fração não-magnética. B) na volatilização, na perda para fração não-magnética e no rendimento de Sn a 1573K.



Fonte: o autor.

Como ilustrado na Figura 5.44B, o rendimento de Sn variou entre 94,4-91,1%, que são valores superiores aos obtidos com adição exclusiva de carepa. Esse resultado também é decorrente de menor oxidação de Sn. Ademais, os rendimentos de Sn encontrados também são consistentes com a eq. 3.8, ou seja, verificou-se queda de rendimento com adições crescentes de carepa. Isso ocorreu porque, conforme esta equação, aumentando-se o teor de FeO, há maior formação de Fe e SnO. Destacam-se também maiores perdas para a fração não-magnética conforme mais carepa foi adicionada, o que também está em linha com as explicações anteriores. Por fim, a volatilização ficou relativamente estável em valores próximos a 3,2%, o que é inferior aos resultados encontrados quando somente carepa foi adicionada. As Tabelas 5.20e 5.21 expõem as análises referentes às frações metálicas e frações não-magnéticas obtidas nos testes 9-11:

Tabela 5.20 - Composição das frações metálicas dos testes 9-11.

Teste	Sn (T) (%)	Fe (%)	Nb (%)	Si (%)	Pb (%)	Ca (%)	Zr (%)	Mn (%)	Cr (%)	Cu (%)	Outros (%)
9	61,1	35,4	0,1	0,7	1,2	0,5	0,1	0,0	0,0	0,2	0,70
10	59,4	37,7	0,0	0,3	1,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,2	0,44
11	57,8	39,2	0,1	0,2	1,4	0,5	0,1	0,0	0,0	0,3	0,44

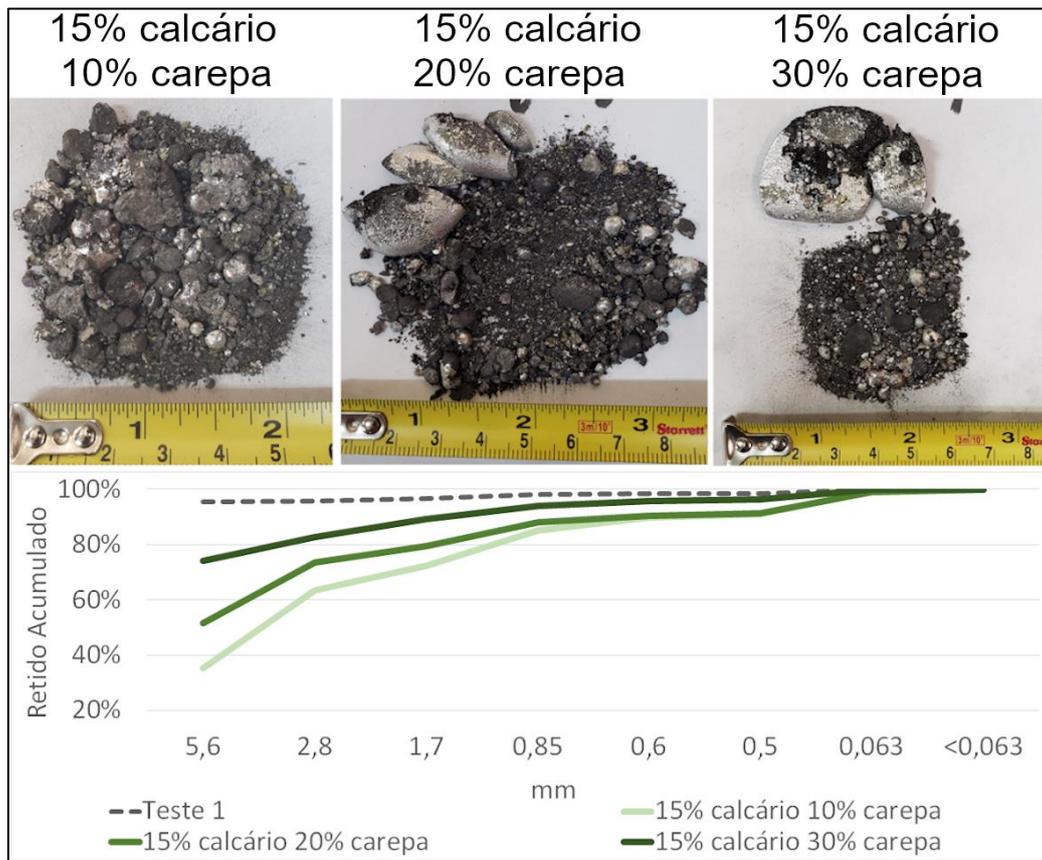
Fonte: o autor.**Tabela 5.21 - Composição das frações não-magnéticas dos testes 9-11.**

Teste	SnO ₂ (T) (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	ZrO ₂ (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Ta ₂ O ₅ (%)	Outros (%)
9	1,1	8,0	37,2	22,8	8,6	6,8	5,2	1,1	1,2	0,7	6,3
10	1,9	18,3	31,8	19,7	7,4	5,9	4,4	1,0	1,1	0,6	5,9
11	2,2	25,8	28,1	17,5	6,6	5,2	3,8	0,8	0,9	0,6	5,5

Fonte: o autor.

Diante dos altos rendimentos obtidos por meio do uso de processo pirometalúrgico e separação magnética a 1573 K, optou-se por expandir essa estratégia para 1473 K nos testes 13-15. As curvas de distribuição nestas condições são mostradas na Figura 5.45. Verifica-se que a coalescência foi menor quando comparada com testes a 1573 K. Apesar disso, o aumento da adição de carepa também levou a um aumento da coalescência metálica. Ademais, um botão metálico de proporção comparável aos testes 9-11 só pôde ser encontrado com 15% de calcário e 30% carepa, indicando que a recuperação de Sn nessa forma é bastante dificultada a 1473 K:

Figura 5.45 – Influência da fluidificação com calcário e carepa na coalescência metálica a 1473 K.

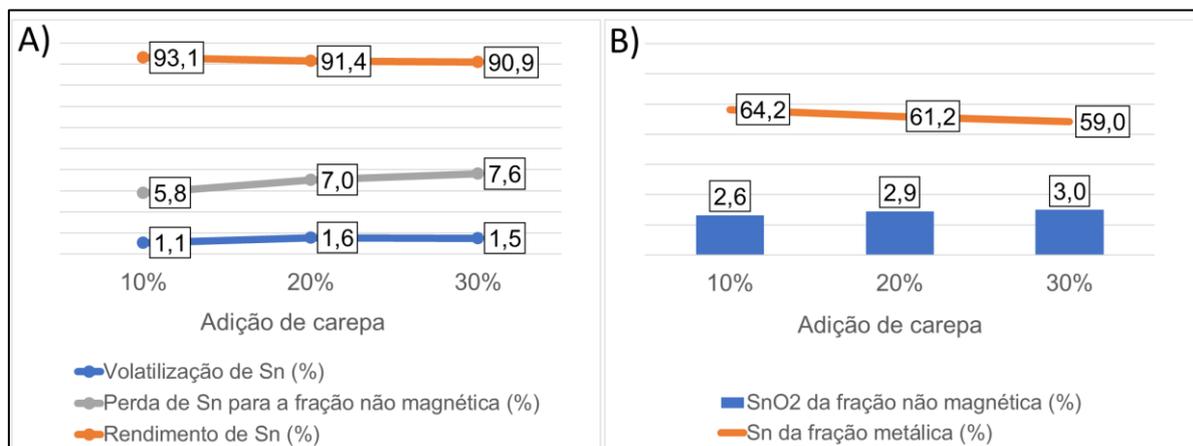


Fonte: o autor.

Assim como medido nos testes anteriores, um incremento da adição de carepa levou a menores teores de Sn nas frações metálicas, bem como a níveis mais elevados de SnO₂ nas frações não-magnéticas, o que também indica certa oxidação do Sn contido na liga. Entretanto, é interessante notar que os teores de SnO₂ encontrados nas frações não-magnéticas são superiores àqueles verificados a 1573K para as mesmas condições, o que provavelmente se deve à maior dificuldade de recuperação das partículas metálicas devido à menor coalescência. Há alguns aspectos que reforçam essa inferência. Primeiramente, destaca-se que ao longo do processo de moagem e separação magnética das escórias finais desses testes ficou visualmente evidente que houve contaminações de escória nas frações metálicas, assim como de fase metálica nas frações

não-magnéticas. Em outras palavras, houve maior dificuldade de recuperação da liga com o ímã sob condições experimentais, pois as partículas metálicas não estavam bem separadas da escória e eram, em geral, menores que aquelas obtidas a 1573K. Outro aspecto que reforça essa inferência pode ser encontrado na Figura 5.46A, no qual verifica-se que as volatilizações de Sn calculadas nos testes a 1473K são inferiores às encontradas a 1573K nas mesmas condições. Então, como a oxidação deveria favorecer a volatilização de Sn, indica-se que esse não é o único fator responsável pelo aumento dos teores de SnO₂, e consequente perda de Sn para a fração não-magnética.

Figura 5.46 – Influência de adição fixa de calcário e variação de carepa A) no (%) Sn da fração metálica e (%) SnO₂ da fração não-magnética. B) na volatilização, na perda para fração não-magnética e no rendimento de Sn a 1473K.



Fonte: o autor.

A Figura 5.46A mostra ainda um menor rendimento de Sn quando comparados com os testes 9-11, que é decorrente de uma expressiva perda desse elemento para a escória. Esse fato é reforçado ainda pela Figura 5.46B, que mostra teores de SnO₂ mais altos na fração não-magnética em relação aos experimentos realizados a 1573K.

Portanto, infere-se que há dois fatores que podem influenciar na perda de Sn para a escória nesse processo. O primeiro deles é a oxidação conforme eq. 3.8, que além de provocar perda de Sn para a escória, também favorece a volatilização. O segundo está relacionado com uma

dificuldade de captar a fração metálica com uso do ímã nas condições experimentais, o que ficou especialmente evidenciado na separação magnética do concentrado de Sn (seção 5.3). Entende-se que ambos os fatores são relevantes nos testes 13-15, cujas composições das não-magnéticas e frações metálicas estão dispostas nas Tabelas 5.22 e 5.23, respectivamente.

Tabela 5.22 - Composição das frações não-magnéticas dos testes 13-15.

Teste	SnO ₂ (T) (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	ZrO ₂ (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Ta ₂ O ₅ (%)	Outros (%)
13	2,6	13,5	34,0	20,9	7,7	6,1	4,8	1,0	1,1	0,7	6,0
14	2,9	21,6	29,7	18,6	6,8	5,5	4,3	0,9	1,0	0,6	5,8
15	3,0	24,7	28,6	17,6	6,3	5,0	4,0	0,8	1,0	0,6	5,6

Fonte: o autor.

Tabela 5.23 - Composição das frações metálicas dos testes 13-15.

Teste	Sn (T) (%)	Fe (%)	Nb (%)	Si (%)	Pb (%)	Ca (%)	Zr (%)	Mn (%)	Cr (%)	Cu (%)	Outros (%)
13	64,2	28,9	0,2	2,4	1,2	1,5	0,4	0,1	0,0	0,2	0,87
14	61,2	33,0	0,2	1,7	1,2	1,3	0,3	0,1	0,0	0,2	0,77
15	59,0	37,7	0,1	0,7	1,1	0,5	0,1	0,0	0,0	0,2	0,65

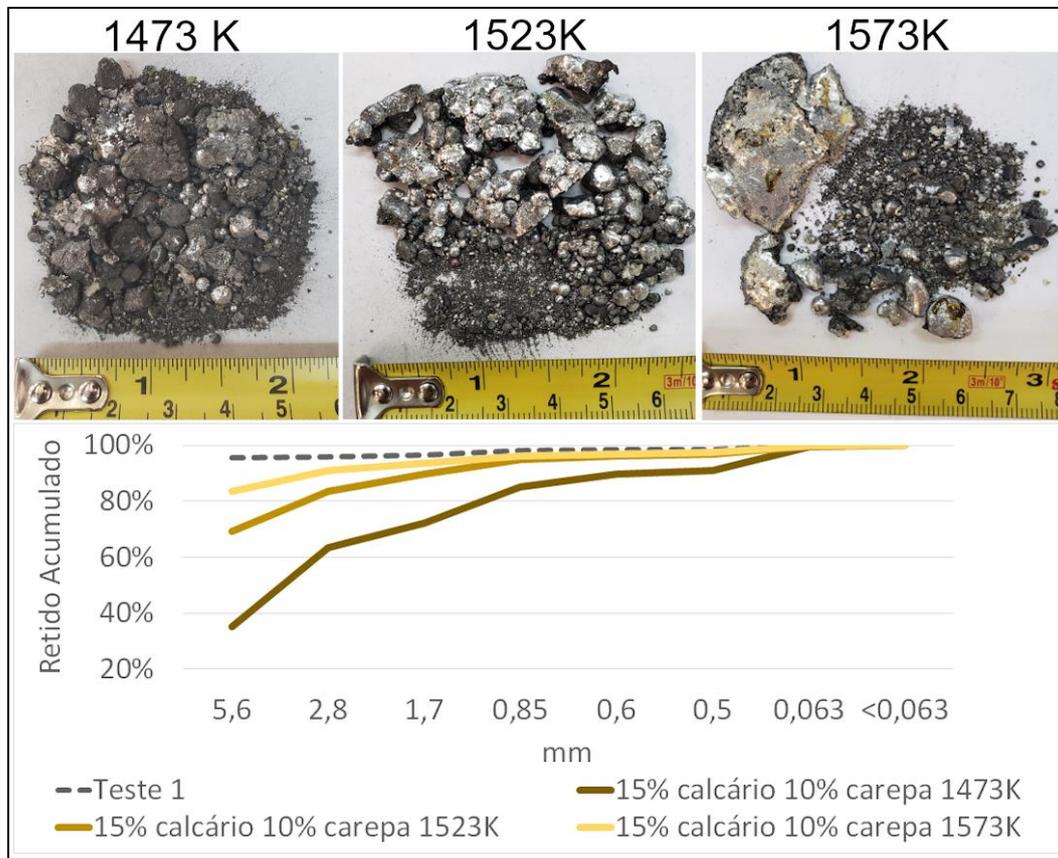
Fonte: o autor.

Verifica-se na Tabela 5.23 que as frações metálicas dos testes a 1473K foram contaminadas em até 4,3% de Ca, Si e Zr. Esse foi o valor mais alto de contaminação encontrado dentre todos os testes. Dessa forma, a depender da aplicação, seria necessária uma nova fusão da massa metálica, para remover essa inferida fração oxidada. Entende-se que esse fato está relacionado com a baixa temperatura de trabalho nesses experimentos, que pode ter levado a menor coalescência e maior dificuldade de separação metal/escória. Então, haveria presença de inclusões de material oxidado, fato que foi apontado nas análises.

Considerando-se os resultados obtidos, buscou-se compreender a influência da temperatura entre 1473-1573 K na coalescência metálica. Para isso, utilizou-se dados dos testes 9 (T=1573 K) e 13 (T=1473 K). Então, efetuou-se o teste 12 exclusivamente para esse fim (T=1523 K). Esses experimentos foram realizados com 10% de carepa e 15% calcário e permitiram a

elaboração da Figura 5.47. De fato, nota-se que a temperatura possui um efeito pronunciado sobre a coalescência e formação de botão metálico.

Figura 5.47 – Influência da temperatura na coalescência metálica considerando-se uma adição fixa de 15% calcário e 10% carepa.



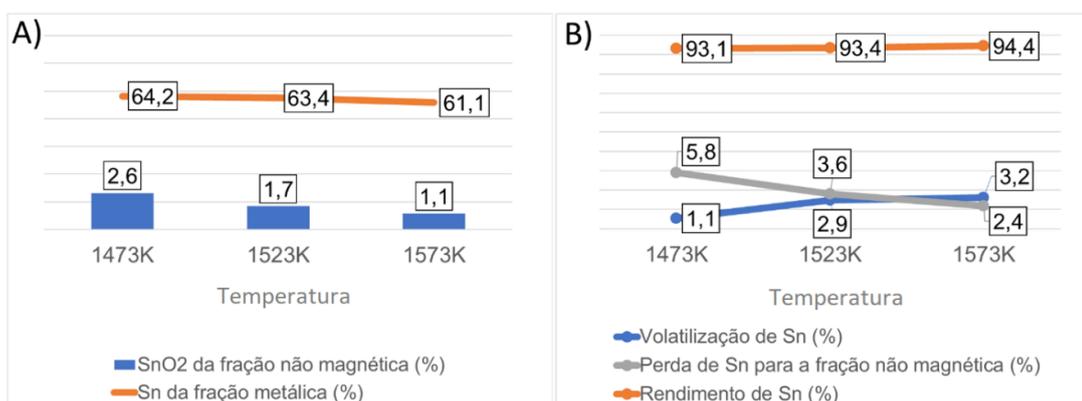
Fonte: o autor.

Na Figura 5.48A é indicado que a eq 3.8 pode ter sido favorecida por um acréscimo da temperatura, pois foram encontrados níveis decrescentes de Sn nas frações metálicas conforme a temperatura era elevada. Nesse contexto, destaca-se que a eq 3.9 mostra que a reação é endotérmica. Embora esse fato corrobore com os resultados obtidos, ressalta-se que os componentes FeO e SnO estão diluídos com vários outros componentes nas escórias estudadas, de forma que uma conclusão assertiva sobre a termodinâmica do sistema é complexa.

$$\Delta G^\circ = 44781,35 - 52,84T \text{ (J/mol)} \quad (5.1)$$

Posto isto, infere-se com base nos resultados dos experimentos ter havido maior redução de FeO e oxidação de Sn e em função desse aumento de temperatura. Entretanto, nota-se que os níveis medidos de SnO₂ também foram diminuídos com a elevação da temperatura, o que seria uma aparente contradição. Por sua vez, a Figura 5.48B informa que a volatilização foi intensificada conforme maior temperatura foi aplicada no processo. Esse fator também apontaria para maior oxidação de Sn. Por outro lado, a mesma figura indica que a perda de Sn para a fração não-magnética foi diminuída com o acréscimo de temperatura, o que também levou a maior nível de rendimento do processo. Novamente, as informações são contrastantes.

Figura 5.48 – Influência da temperatura considerando uma adição de 15% calcário e 10% de carepa A) na (%) Sn da fração metálica e (%) SnO₂ da fração não-magnética B) na volatilização, na perda para fração não-magnética e no rendimento de Sn.



Fonte: o autor.

Uma explicação para essa aparente contradição é mostrada a seguir: o aumento da temperatura levou à otimização das condições de coalescência, de forma que as partículas metálicas oclusas na escória final foram mais facilmente recuperadas. Esse fato foi evidente durante o processo de separação magnética, pois foi possível visualizar menor arraste de partículas metálicas na fração não-magnética conforme a temperatura era acrescida. Como consequência, obteve-se níveis decrescentes de SnO₂. Entretanto, a elevação da temperatura também influi na redução de FeO e oxidação de Sn, o que é suportado tanto pelos teores decrescentes de Sn na fração

metálica (diluição da liga em Fe), assim como pelo aumento da volatilização. Portanto, novamente, os dois fatores citados para perda de Sn são relevantes nesse caso. De forma simplificada, infere-se haver maior oxidação de Sn com elevação da temperatura, porém esse efeito é contrabalanceado pela mais efetiva recuperação de partículas metálicas na fração magnética. Apesar destas considerações, o rendimento segundo a eq. 4.4 e mostrado na figura 5.48B foi elevado em todos os casos, indicando que o método desenvolvido (processo pirometalúrgico e separação magnética) possui alta efetividade para recuperação de Sn a partir de escórias contendo alto teor de ZrO₂ mesmo a 1473K.

As Tabelas 5.24 e 5.25 apresentam as composições das frações não-magnéticas e frações metálicas dos testes 9, 12 e 13. É interessante notar que os teores de FeO da fração não-magnética diminuem conforme a temperatura é aumentada, o que também indica que a eq. 3.8 é favorecida pela elevação da temperatura. Ademais, de forma consistente com as observações anteriores, verifica-se diminuição dos níveis de Ca, Si e Zr na fração metálica com aumento da temperatura, indicando menor nível de contaminação de escória:

Tabela 5.24 – Composição das frações não-magnéticas dos testes 9,12 e 13.

Teste	T (K)	SnO ₂ (T) (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	ZrO ₂ (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Ta ₂ O ₅ (%)	Outros (%)
9	1573	1,1	8,0	37,2	22,8	8,6	6,8	5,2	1,1	1,2	0,7	6,3
12	1523	1,7	12,3	34,8	21,6	8,1	6,4	4,8	1,0	1,1	0,7	6,1
13	1473	2,6	13,5	34,0	20,9	7,7	6,1	4,8	1,0	1,1	0,7	6,0

Fonte: o autor.

Tabela 5.25 – Composição das frações metálicas dos testes 9,12 e 13.

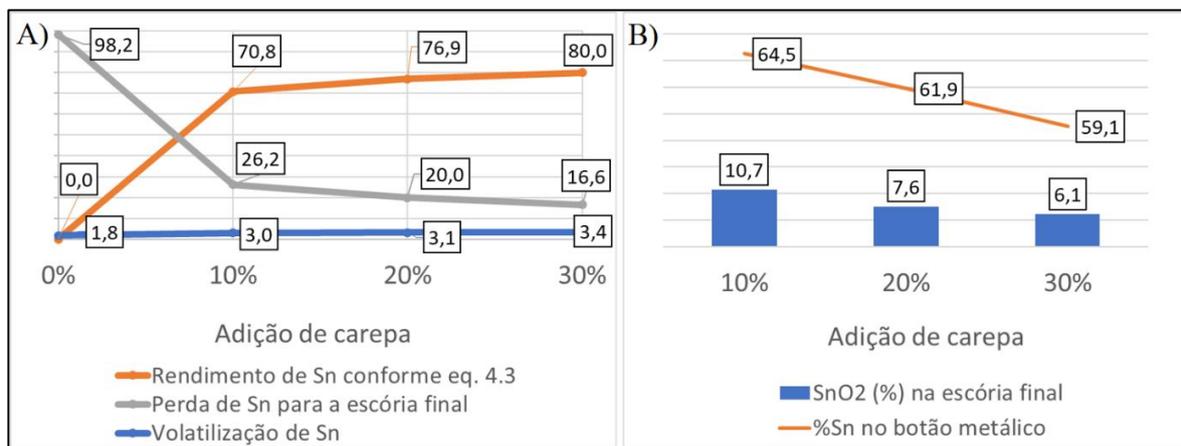
Teste	T (K)	Sn (T) (%)	Fe (%)	Nb (%)	Si (%)	Pb (%)	Ca (%)	Zr (%)	Mn (%)	Cr (%)	Cu (%)	Outros (%)
9	1573	61,1	35,4	0,1	0,7	1,2	0,5	0,1	0,0	0,0	0,2	0,70
12	1523	63,4	31,7	0,2	1,4	1,3	0,9	0,2	0,1	0,0	0,2	0,71
13	1473	64,2	28,9	0,2	2,4	1,2	1,5	0,4	0,1	0,0	0,2	0,87

Fonte: o autor.

Diante dos resultados obtidos, aplicou-se o uso combinado de calcário e carepa para otimizar a recuperação de Sn na forma de botão metálico nos testes 16-18. Para isso, os experimentos com

15% de calcário e 10-30% de carepa foram repetidos a 1573K, mas dessa vez sem o uso de separação magnética. Utilizou-se a eq. 4.3 para o cálculo do rendimento, no qual foi considerado somente o botão metálico obtido no fundo do cadinho. Nesse contexto, verifica-se na Figura 5.49A que o uso de 15% de calcário e 10% carepa levou a um rendimento de Sn de 70,8%. Ainda, nota-se que um incremento da adição para até 30% de carepa otimizou o resultado, levando a um ganho de rendimento acima de 9%. Essa melhoria de rendimento é compatível com o aumento dos botões metálicos formados, fato que havia sido apontado na Figura 5.43.

Figura 5.49 - Influência de adição fixa de calcário e variação de carepa A) na volatilização, perda para a fração não-magnética e rendimento de Sn a 1573K. B) no (% Sn do botão metálico e (% SnO₂ da fração não-magnética.



Fonte: o autor.

Nota-se que o nível de recuperação destes últimos experimentos é inferior aos valores medidos nos testes 2 e 3, no qual foi possível recuperar 92,2-93% de Sn na forma de botão metálico. Vale lembrar que esses foram conduzidos a 1773K e 1673K, respectivamente. Portanto, sob condições de maior gasto energético. Apesar disso, os resultados dos testes 16-18 representam uma significativa melhoria, por exemplo, em relação aos testes 4 e 5, realizados a 1573K e com adições de calcário variando entre 15-30%. Naqueles experimentos não houve formação de botão metálico e a recuperação seria nula conforme o critério adotado.

A perda para a escória final também é disponibilizada na Figura 5.49A e verifica-se que essa foi decrescente e inversamente proporcional ao rendimento, ou seja, as partículas metálicas que não precipitaram foram encontradas na escória final. Por outro lado, a volatilização foi controlada e apresentou níveis inferiores aos registrados quando somente a carepa foi adicionada (testes 7-8). Esse fato reforça a inferência de que a atividade do FeO foi minorada com a adição de calcário. Ademais, esse nível de volatilização é inferior aos valores calculados em testes realizados entre 1773-1673K, o que constitui uma vantagem do processamento a temperaturas mais baixas.

Vê-se na Figura 5.49B que os níveis de SnO₂ estão acima dos registrados por Wright (1982), Garcia (2009) e Clemente *et al.* (2017), o que se deve às partículas metálicas que não precipitaram. Ademais, o teor decrescente de SnO₂ na escória final decorre das melhorias de condições de coalescência e precipitação conforme mais carepa foi adicionada. Portanto, esse fator novamente se sobressai em relação à oxidação de Sn conforme eq 3.8.

Acerca dos botões metálicos gerados, as análises expostas na Tabela 5.26 revelam que estas contêm, em média, níveis mais baixos de Ca, Si e Zr quando comparadas com aquelas submetidas à separação magnética (0,6% em contraste com uma média de 2,0%), de forma que um processamento adicional para remoção de partículas metálicas seria menos provável. Uma menor quantidade de contaminantes também explica o motivo pelo qual os teores dos botões metálicos encontrados nos testes 16-18 possuem nível de Sn mais elevados quando comparados com as frações metálicas dos testes 9-11, que ocorreram sob as mesmas condições experimentais, mas que foram submetidos à separação magnética. Por fim, as escórias finais dos testes 16-18 estão expostas na Tabela 5.27.

Tabela 5.26 - Composição dos botões metálicos dos testes 16-18.

Teste	Sn (T) (%)	Fe (%)	Nb (%)	Si (%)	Pb (%)	Ca (%)	Zr (%)	Mn (%)	Cr (%)	Cu (%)	Outros (%)
16	64,5	32,4	0,0	0,6	1,1	0,4	0,0	0,0	0,0	0,2	0,59
17A	61,9	35,5	0,0	0,0	1,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,3	0,50
17B	58,2	39,2	0,0	0,4	1,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2	0,53
18	59,1	38,7	0,0	0,1	0,9	0,2	0,0	0,0	0,0	0,3	0,63

Fonte: o autor.

Tabela 5.27 - Composição das escórias finais dos testes 16-18.

Teste	SnO ₂ (T) (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	ZrO ₂ (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Ta ₂ O ₅ (%)	Outros (%)
16	10,7	10,6	34,1	19,2	6,2	4,8	4,9	1,0	1,2	0,6	5,4
17A	7,6	20,3	29,6	17,5	6,1	4,7	4,1	0,9	1,0	0,6	5,4
17B	5,8	16,2	31,5	19,5	7,1	5,5	4,4	1,1	1,1	0,6	5,3
18	6,1	22,7	29,0	17,2	6,0	4,7	4,0	0,9	1,0	0,6	5,3

Fonte: o autor.

Com base no exposto, conclui-se que o uso de calcário e carepa como fluidificantes se apresenta como um método capaz de recuperar Sn a partir de escórias contendo teores consideráveis de ZrO₂ e com fração metálica oclusa. Nesse contexto, o uso de separação magnética demonstrou-se ser uma técnica complementar eficaz e que pode conduzir a rendimentos acima de 90%. Essa efetividade é ainda mais acentuada para processamentos realizados a temperaturas mais baixas, que são o foco dessa estratégia de otimização.

OBS: as curvas granulométricas geradas, assim como fotos das frações magnéticas dos testes 4-15, se encontram compiladas na Figura F.1, no Apêndice F. Destaca-se também que as Figuras F.2 e F.3 ilustram alguns botões metálicos obtidos nos experimentos 16-18. Por fim, ressalta-se que o teste 17B não foi considerado no cálculo do rendimento exposto na Figura 5.49A pois, assim como ocorreu anteriormente, o experimento foi realizado com a resistência muito desgastada, gerando botão metálico muito maior do que os outros. Mais considerações sobre esse fato também constam no mesmo apêndice.

5.8 Segunda estratégia de otimização: temperaturas mais altas de processamento

Iniciou-se o desenvolvimento da segunda estratégia de otimização pela compreensão da adição do carbono e possíveis características do processamento com esse redutor a 1773 K. Para isso, no teste 19 foi adicionado 6% de carvão vegetal e 15% de calcário como fluidificante. Diferentemente dos testes anteriores, ao se extrair o bloco fundido de dentro do cadinho, foi verificado uma fase mista metal/escória em sua porção superior. Abaixo dessa fase, encontrou-se uma massa fundida de escória final, com muitas incrustações metálicas que não precipitaram. Ao fundo do cadinho, havia um pequeno botão metálico e outras gotas coalescidas. Essas são mostradas na Figura 5.50:

Figura 5.50 – Fase mista, escória final e fração metálica extraídas do teste 19.



Fonte: o autor.

Sobre a fase mista, observou-se que carvão não reagido inibiu o contato das partículas de metal e escória, dificultando a coalescência e, portanto, a precipitação da liga FeSn no fundo do cadinho. Conforme discutido na sessão 5.2, boa parte do Sn já se encontra na forma metálica. Então, a quantidade de carbono utilizada levou a uma vasta massa de redutor em excesso. Diferentemente dos testes no EAF, o forno de resistência de carbono possui atmosfera inerte. Dessa forma, carvão não é oxidado, levando à formação de fase mista. Para confirmar essa inferência, um teste simples de perda ao fogo foi realizado em mufla com a fase mista desse teste e levou a uma perda de massa de 2,5%, o que indica haver de fato oxidação de carbono.

As análises da fase mista e escória final do teste 19 são mostrados na Tabela 5.28. Nota-se que o objetivo de se extrair a maior quantidade possível de Sn do concentrado não foi atingido. Na prática, o efeito benéfico de fluidificação promovido pela alta temperatura de trabalho foi contrabalanceado pela inibição de contato entre as partículas devido ao excesso de carbono.

Tabela 5.28 – Análises da fase mista e escória final do teste 19.

	SnO ₂ (T) (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	ZrO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	MgO (%)	Ta ₂ O ₅ (%)	Outros (%)
Fase mista	25,0	17,4	24,5	15,8	3,6	3,9	4,1	0,5	0,9	0,4	1,9
Escória final	2,5	0,7	43,1	25,1	11,0	1,4	6,6	1,1	1,5	0,3	6,6

Fonte: o autor.

Por meio da análise da fração metálica, disposta na Tabela 5.29, verificou-se que alguns elementos como Si e Nb podem ter sido reduzidos, o que, conforme reportado, é consistente com trabalhos de Mudzanapabwe *et al.* (2004) e Lima *et al.* (2018), especificamente para o caso de Nb. Nota-se ainda que alguma redução desse elemento pode também ter ocorrido nos testes 1-2, realizados a 1773 K. Entretanto, naqueles testes havia apenas carbono disponível no cadinho de grafite. Já, com adição de carvão, a redução de Nb pode ter se tornado mais expressiva. Dessa forma, o uso de carbono pode auxiliar na redução de óxidos refratários, mas seu excesso dificulta o contato entre as partículas, o que revelou ser uma dificuldade para testes em forno com atmosfera inerte.

Tabela 5.29 – Análise da fração metálica do teste 19.

Teste	Sn (T) (%)	Fe (%)	Nb (%)	Si (%)	Pb (%)	Ca (%)	Zr (%)	Mn (%)	Cr (%)	Cu (%)	Outros (%)
19	60,3	28,1	5,5	1,8	0,4	0,4	0,1	0,3	0,2	0,1	2,6

Fonte: o autor.

Em sequência, nos testes 20-22, manteve-se a adição fixa de 15% de calcário e variou-se a adição de carepa entre 10-30%. Ainda, adicionou-se carvão vegetal como redutor somente na quantidade estequiométrica para redução do FeO da carepa, visando mitigar os problemas encontrados anteriormente. Vale lembrar que a redução de carepa objetivou-se maior geração

de fase metálica o que, em tese, favoreceria a recuperação de Sn pois otimizaria a coalescência metálica e, portanto, reduziria o tempo de precipitação.

Apesar das alterações citadas, também foi encontrada porção de fase mista na parte superior dos cadinhos referentes a esses testes, indicando novamente que houve carbono em excesso. Após a retirada das massas fundidas, verificou-se a formação de botões metálicos com evidente incremento de massa em relação ao teste 19. Ademais, no teste com adição de 30% de carepa (teste 22), foram encontrados 3 botões de menor tamanho próximos ao fundo do cadinho. Os botões metálicos referentes a esses testes podem ser vistos na Figura 5.51:

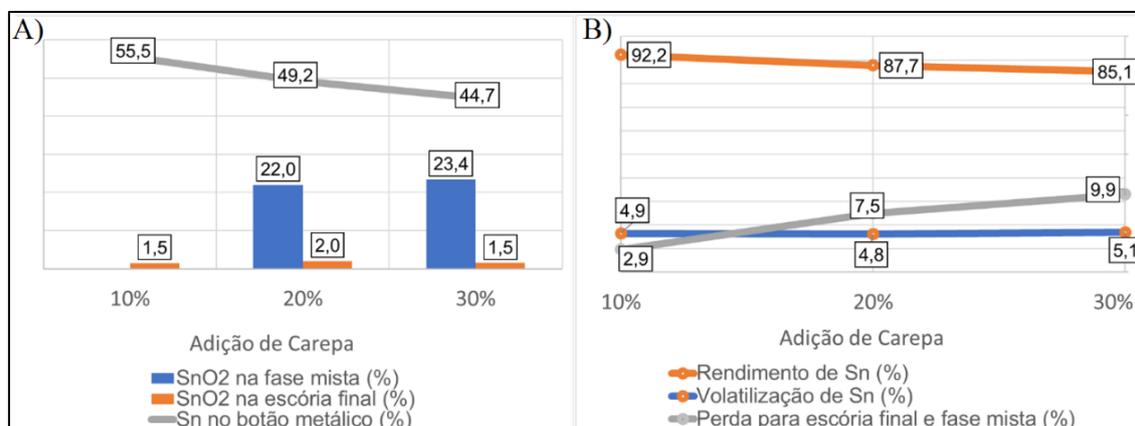
Figura 5.51 – Botões metálicos obtidos nos testes 20-22.



Fonte: o autor.

Conforme Figura 5.52A, os níveis de SnO_2 das escórias finais estão acima dos valores encontrados a 1773 K nos testes 1-2, revelando que não houve otimização do processo. Além disso, nota-se que as fases mistas possuem elevados teores de SnO_2 , representando outra fonte de perda. Ainda, observa-se teores decrescentes de Sn nos botões metálicos, conforme mais carepa foi adicionada, o que está em linha com o reportado na sessão anterior. A Figura 5.52B indica que as perdas de Sn foram relevantes e impactaram negativamente no rendimento, o que decorre da presença de fase mista. Somente o teste 20 teve um rendimento compatível os níveis mais altos encontrados anteriormente (como nos testes 2-3, por exemplo).

Figura 5.52 – Influência de adição fixa de calcário e carbono para redução de FeO, além de variação de carepa A) no (%) Sn do botão metálico e (%) SnO2 da fração não-magnética/fase mista. B) na volatilização, perda para escória/fase mista e rendimento de Sn.



Fonte: o autor.

Com base nesses dados, pode-se afirmar que a segunda estratégia não trouxe vantagens em relação à primeira e que seus resultados foram impactados pela presença de fase mista. Embora os cálculos para adição de carbono tenham sido realizados com base na análise da carepa, esta também pode conter Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , o que pode ter levado a desvios em relação à quantidade de redutor requerido. Outro possível fator seria o consumo de carbono do cadinho para redução de FeO, o que já havia sido inferido em sessões anteriores.

Por fim, os testes 23 e 24 foram realizados com amplo excesso de carbono, para confirmar que esse estaria causando a presença de fase mista. Nesses testes, foi adicionado 20% e 30% de carepa, respectivamente, além de 15% de calcário. A Figura 5.53 se refere ao teste 24 e mostra que, mesmo antes de se remover a massa fundida do cadinho, vê-se fase mista no topo da carga. Verificou-se que uma vasta quantidade dessa fase dificultou a formação de botão metálico, confirmando a relação entre fase mista e carbono. O mesmo fato foi visto no teste 23.

Figura 5.53 – Presença de fase mista no teste 24.



Fonte: o autor.

Uma possível solução para esse problema se passa por uma adição de carbono abaixo da relação estequiométrica necessária para a redução do FeO. Entretanto, optou-se por centrar recursos no desenvolvimento da primeira estratégia. Além disso, a segunda estratégia gera liga FeSn mais diluída, ou seja, haveria maior massa a ser utilizada como entrada em outros processos, como os relatados por DIERCKX *et al.*, (1972) ou BUNNAKHA *et al.* (2012) ou ser recirculado com cassiterita visando recuperação do Sn contido (WRIGHT, 1982; GRAF, 2000; ENCINAS, 2015). Por fim, ressalta-se que testes a 1773 K geraram maior desgaste dos consumíveis, além de quebra de alguns cadinhos durante a remoção do material devido ao desgaste na linha de escória. As Tabelas 5.30, 5.31 e 5.32 mostram as análises das escórias finais, fases mistas e botões metálicos encontrados nos testes 20-24:

Tabela 5.30 - Análises dos botões metálicos encontrados nos testes 20-24.

Teste	Sn (T) (%)	Fe (%)	Nb (%)	Si (%)	Pb (%)	Ca (%)	Zr (%)	Mn (%)	Cr (%)	Cu (%)	Outros (%)
20	55,5	40,1	0,9	0,7	0,7	0,5	0,1	0,1	0,1	0,2	0,99
21	49,2	44,9	2,6	1,0	0,5	0,5	0,1	0,2	0,1	0,2	0,85
22	44,7	49,2	2,5	0,7	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	0,2	1,78
23	43,8	44,6	4,4	2,7	0,1	0,9	0,2	0,4	0,2	0,0	2,68
24	43,3	44,9	4,0	2,8	0,1	1,7	0,3	0,3	0,1	0,0	2,48

Fonte: o autor.

Tabela 5.31 - Análise das fases mistas metal/escória encontradas nos testes 20-24.

Teste	SnO ₂ (T) (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	ZrO ₂ (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Ta ₂ O ₅ (%)	Outros (%)
21	22,0	36,4	17,0	8,9	1,8	2,3	3,2	0,4	0,7	0,3	2,9
22	23,4	43,6	11,8	6,8	1,1	2,9	2,6	0,2	0,6	0,4	1,8
23	15,6	26,1	20,2	20,9	2,6	2,6	3,5	0,4	0,7	0,4	3,9
24	19,5	25,4	19,7	18,7	3,1	2,2	4,1	0,4	0,9	0,2	3,0

Fonte: o autor.

Tabela 5.32 - Análise das escórias finais encontradas nos testes 20-24.

Teste	SnO ₂ (T) (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	ZrO ₂ (%)	Nb ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Ta ₂ O ₅ (%)	Outros (%)
20	1,5	2,0	40,2	25,2	9,4	6,2	5,7	1,2	1,3	0,7	6,3
21	2,0	1,8	42,0	25,5	9,0	3,7	6,3	1,2	1,5	0,6	6,3
22	1,5	1,3	41,2	28,8	9,2	2,7	6,0	1,2	1,3	0,5	6,1
23	2,4	1,0	39,5	30,4	11,0	0,4	6,8	0,7	1,6	0,1	5,9
24	3,2	2,0	40,0	26,8	11,1	1,0	6,6	0,9	1,5	0,2	6,6

Fonte: o autor.

Apesar das dificuldades relatadas, verifica-se potencial para investigação dessa estratégia, tanto para melhoria da recuperação de Sn, quanto de componentes refratários, como Nb. Com relação ao Sn, a redução do FeO, ao menos parcialmente, pode ser especialmente interessante para o processamento de concentrados mais pobres, no qual há menor presença de fase metálica e a formação de um botão no fundo do cadinho seria dificultada. Então, em tese, a geração de maior fase metálica favoreceria a coalescência e precipitação, mitigando a perda de partículas oclusas na escória. Já com relação ao Nb ou outros óxidos refratários, poder-se-iam explorar diferentes adições de carbono para verificar os níveis de recuperação desses elementos.

5.9 Determinação de temperaturas de fusão de escórias com uso de forno de amolecimento e fusão

A Tabela 5.33 disponibiliza as temperaturas de fusão medidas com uso de forno de amolecimento e fusão, no qual verifica-se que os resultados obtidos são muito inferiores aos calculados pelo FactSage 8.0 no que tange os testes 1,2 e 6. Nota-se ainda que a adição de calcário nesse caso não diminuiu as temperaturas de fusão das escórias, o que contrasta com resultados anteriores.

Tabela 5.33 - Temperaturas de fusão de algumas frações não-magnéticas/escórias finais determinadas com uso de forno de amolecimento e fusão.

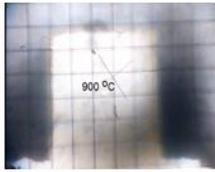
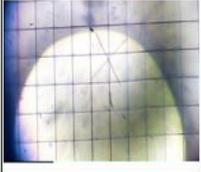
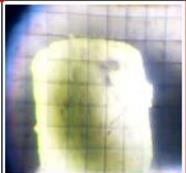
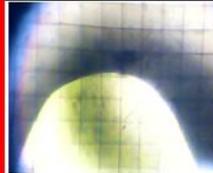
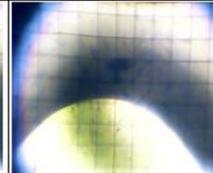
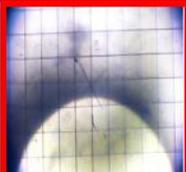
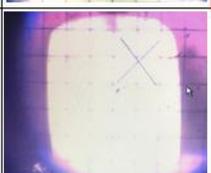
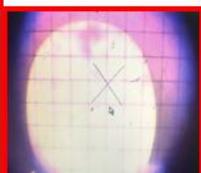
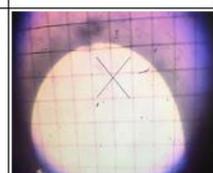
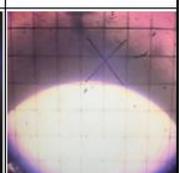
Teste	Temperatura do teste (K)	Fluidificante utilizado	Temperaturas de fusão medidas (K)	Temperaturas de fusão conforme FactSage (K)
1	1773	Nenhum	1443	1800,89
2	1773	15% calcário	1488	1700,55
6	1573	45% calcário	1458	1769,84
8A	1573	30% carepa	1473	Não foi calculada

Fonte: o autor.

Mais experimentos são necessários para confirmar os resultados apontados, assim como para aprofundar sobre a influência de diferentes fluidificantes na temperatura de fusão dessas frações não-magnéticas/escórias finais. Entretanto, é interessante que, caso estejam corretos, esses resultados lançam luz sobre a possibilidade do arraste de fração metálica estar atrelado à alta viscosidade dessas escórias. Esse conceito contrasta com o entendimento de que as dificuldades na recuperação estariam ligadas à alta temperatura de fusão da fase oxidada do concentrado. Nesse caso, os cálculos do FactSage estariam sendo prejudicados pela falta de dados termodinâmicos para alguns componentes, como no caso de Nb_2O_5 .

A Figura 5.54 disponibiliza as imagens obtidas durante os experimentos, no qual a identificação da temperatura de fusão está marcada em vermelho. Essa é determinada pelo momento no qual as bordas do cubo se arredondam, indicando escoamento do material. Por fim, é importante ressaltar que as diferentes colorações entre as imagens dos testes advêm da troca de lentes, que foram alteradas buscando as melhores condições experimentais para testes futuros.

Figura 5.54 – Fotografias tiradas durante os ensaios de amolecimento e fusão considerando diferentes temperaturas.

Teste	Temperatura (K)								
	1173	1273	1373	1433-1443	1458	1473-1488	1493	1503-1513	1568
1									
2									
6									
8A									

Fonte: o autor.

6 CONCLUSÕES

Essa tese visou desenvolver uma nova rota metalúrgica para recuperação de Sn a partir de escórias complexas contendo altos teores de ZrO_2 . Os objetivos propostos foram atingidos, no qual destaca-se que a caracterização do concentrado indicou que Fe e Sn se encontravam principalmente na forma metálica e estariam oclusos em uma fase oxidada. Esta fase é majoritariamente formada pelos componentes CaO, SiO_2 e ZrO_2 , e possui níveis significativos de Nb_2O_5 e Al_2O_3 . Ainda, os resultados de um teste de refusão realizado a 1773 K também corroboraram com essas afirmações.

Testes realizados com adição de 15% de calcário demonstraram que o aumento da temperatura favorece a recuperação de um botão de liga FeSn, cujo rendimento entre 1773-1673 K variou entre 93,0-92,2%. Já, a 1573 K, a recuperação foi nula conforme os critérios adotados e mesmo a expansão da adição de calcário para até 45% não permitiu obtenção de botão metálico. Entretanto, nesses testes a fase metálica oclusa foi recuperada com uso de separação magnética com um rendimento entre 92,7-93,8%.

Nos estudos termodinâmicos, com o uso do *software* FactSage 8.0, foi possível inferir que as escórias estudadas possuem alta temperatura de fusão, que componentes como Al_2O_3 diminuem o valor dessa propriedade, e que adições de CaO e FeO podem auxiliar na obtenção de fase fluida a 1773K.

Experimentos realizados em EAF demonstraram que as operações de vazamento de fluxo de metal/escória podem ocorrer ao menos parcialmente abaixo das temperaturas de fusão das escórias estudadas, justificando o arraste de fase metálica nas escórias primárias.

Acerca da primeira estratégia de otimização, verificou-se melhoria da coalescência metálica com adições de carepa entre 15-30% a 1573K e o rendimento de Sn com uso de separação magnética variou entre 89,2-90,8%. Essa faixa de rendimento foi inferior aos testes anteriores pois houve oxidação de Sn, que resultou em maiores teores de SnO_2 nas frações não-magnéticas (até 2,7%). Com adições conjuntas de calcário e carepa a 1573K, verificou-se nítida formação

de botão metálico, as frações não-magnéticas apresentaram teores de SnO₂ mais baixos (até 2,2%) e o rendimento de Sn variou entre 70,8-80,0% considerando-se apenas a formação de botão metálico, e entre 91,1-94,4% considerando-se também uso de separação magnética. A 1473 K, a coalescência foi dificultada e a recuperação de Sn com uso de separação magnética variou entre 90,9-93,1%.

Com relação à segunda estratégia, verificou-se que carbono em excesso inibiu o contato entre metal e escória, resultando em perda de Sn devido à formação de uma fase mista. O rendimento de Sn na forma de botão metálico não foi superior aos testes anteriores e variou entre 85,1-91,2%. Apesar disso, essa estratégia pode ter relevância para processamento de concentrados mais pobres em Sn, pois a formação de botão metálico seria dificultada pela menor quantidade de fase metálica oclusa. Assim, a redução de FeO com conseqüente formação de liga FeSn poderia ser benéfica.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que o uso combinado de calcário e carepa como agentes fluidificantes em processo pirometalúrgico, aliado à separação magnética, são eficazes para recuperação de Sn de escórias com alto teor de ZrO₂. Ressalta-se que a primeira estratégia demonstrou maior efetividade em relação à segunda, que necessitaria ser mais bem explorada devido ao seu potencial para recuperação de Sn a partir de concentrados mais pobres em Sn.

Por fim, também verificou-se ser possível processar essas escórias em temperaturas mais baixas, a partir de 1473K. Estoques de escórias existentes poderiam ser processados de acordo a rota desenvolvida, o que possibilitaria a produção de liga de Sn adicional sem incorrer em riscos sociais e ambientais normalmente associados com a mineração de cassiterita.

7 TRABALHOS FUTUROS

Essa tese foi limitada pela falta de dados termodinâmicos, medidas de viscosidade, restrições analíticas, poucas medidas de temperatura de fusão, dentre outras questões. Trabalhos futuros poderiam explorar esses pontos críticos, de forma a complementar a investigação realizada, assim como prover a comunidade científica de informações que possam auxiliar a otimizar a recuperação de Sn a partir dessas escórias. Destacam-se os seguintes pontos a serem mais bem explorados:

- Realizar medições de temperatura de fusão das escórias de Sn estudadas. Para isso, pode-se utilizar de forno de amolecimento e fusão para verificar a influência dos fluidificantes, assim como confirmar as temperaturas de fusão determinadas preliminarmente.
- Estimar viscosidade das escórias de Sn estudadas. Para isso, poder-se-ia medir a viscosidade de escórias sintéticas, considerando-se os principais componentes das escórias de Sn de alto ZrO_2 . A temperatura de fusão determinada no forno de amolecimento e fusão seria o limite inferior de medição e os testes de viscosidade poderiam utilizar do forno de resistência de carbono.
- Aprofundar investigação sobre a segunda estratégia de recuperação (a temperaturas mais altas e com carbono em excesso), mas com foco na recuperação de materiais refratários, como Nb.
- Realizar avaliação econômica do processo proposto, considerando diferentes teores de entrada de Sn, assim o custo de fluidificantes adicionados, do processamento em EAF e da etapa de separação magnética.
- Conduzir experimentos de recuperação de Sn a partir de escórias com ímãs de diferentes intensidades para verificar se há maior efetividade na separação magnética.

- Avaliar a possibilidade de reprocessamento das escórias estudadas considerando estado líquido, ou seja, minimizando gastos energéticos que atualmente existem no reprocessamento dessas escórias.

8 REFERÊNCIAS

ANGADI, S. I., *et al.* A review of cassiterite beneficiation fundamentals and plant practices. *Miner. Eng.*, v. 70, p. 178-200. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. *Sumário Mineral Brasileiro 2018*. 2018. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2018>. Acesso em: 07 mai. 2023.

ALLISON, T. J. *Thermochemical Tables, NIST Standard Reference Database 13*. National Institute of Standards and Technology, 1996. Disponível em: <http://kinetics.nist.gov/janaf/>. Acesso em: 07 mai. 2023.

BARIN, I.; KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, O. *Thermochemical properties of inorganic substances*. Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1977.

BARIN I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1995.

BROCCHI, E. A. *et al.* Tratamento De Escória Estanífera Por Cloração Direta. In: XXV ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA & VIII MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY. 2013, Goiânia. Disponível em: https://www.artigos.entmme.org/download/2013/separa%C3%A7%C3%A3o_s%C3%B3lido_l%C3%ADquido-_solid_liquid_separation/2436%20-%20BROCCHI,%20E.A.-%20TRATAMENTO%20DE%20ESC%C3%93RIA%20ESTAN%C3%8DFERA%20POR%20CLORA%C3%87%C3%83O%20DIRETA.pdf. Acesso em: 07 mai. 2023.

BRONSCHE, A. *Viscosity of Slags*. Freiberg: Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2017.

BUCH, T. *et al.* *Investigation of tin and tantalum ores from the Rondônia tin province, northern Brazil, to develop optimized processing technologies*. Berlin: German Mineral Resources Agency (DERA) at the Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR), 2018.

BUNNAKHA, C.; JARUPISITTHORN, C. Extraction of Tin from Hardhead by Oxidation and Fusion with Sodium Hydroxide. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, v. 22, p. 1–6. 2012.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. 9. e. ed. Hoboken: Wiley, 2014.

CARVALHO, J. L. R. *et al. Dados termodinâmicos para metalurgistas*. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais Escola de Engenharia Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. *Chemistry*. 11. ed. New York: McGraw-Hill, 2013.

CHASE, M. *National Institute of Standards and Technology*. JANAF thermochemical tables. American Chemical Society, v.9, p. 1-1951, 1998.

CLEMENTE, D. M.; LIMA, A. R. R.; DEIKE, R.; SILVA, C. A. New requirements and opportunities for the brazilian tantalum and tin industry - an approach related to conflict minerals, p. 761-773. In: 50° Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos, São Paulo, 2019a.

CLEMENTE, D. M.; SILVA, C. A.; SILVA, I. A.; PEIXOTO, J. J. M.; GABRIEL, W. V. Aprimoramento do processamento de cassiterita contendo teor relevante de óxido de tântalo, p. 151-161. In: 50° Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos, São Paulo, 2019b.

CLEMENTE, D. M.; SILVA, C. A.; OLIVEIRA, MA. J. M.; PEIXOTO, J. J. M. Recovery of tin from high ZrO₂ tin slags , p. 367-380. In: 51° Seminário de Fusão, Refino e Solidificação de Metais, São Paulo, 2022.

CLEMENTE, D. M.; SILVA, C. A.; PEIXOTO, J. J. M.; OLIVEIRA, J. R.; SOUZA, R. M. Investigation of the presence of metallic phases in brazilian tin-slugs, *Journal of Materials Research and Technology*, 2023.

CLEMENTE, D. M.; SILVA, C. A. DA; SILVA, I. A. DA. Optimization of tin recovery from concentrates through a model for prediction of slag composition. In: 48° SEMINÁRIO DE ACIARIA, FUNDIÇÃO E METALURGIA DE NÃO-FERROSOS. 2020. São Paulo. Anais [...]. São Paulo: Editora Blucher, out. 2017. ABM Proceedings. Disponível em: <http://abmproceedings.com.br/ptbr/article/optimization-of-tin-recovery-from-concentrates-through-a-model-for-prediction-of-slag-composition>. Acesso em: 07 mai. 2023.

CUNHA, A. F. da *et al.* Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos. *Rem: Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, v. 59, n. 1, p. 111–116, 2006.

DA LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. *Tratamento de minérios*. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

SILVA, C. A. *et al.* *Termodinâmica metalúrgica: balanços de energia, soluções e equilíbrio químico em sistemas metalúrgicos*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2018.

SILVA, F. L. da. *Aproveitamento e reciclagem de resíduos da concentração de minério de ferro na produção de Pavers e cerâmica*. 2014. p 126 . Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

DAVEY, T. R. A.; FLOSSBACH, F. L. Tin Smelting in Rotary Furnaces. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, v. 24, p. 26-30, 1972.

DIERCKX, L. M.; FERON, D. L.; GUNS, K. *Copper Refining Process*. US3682623A. Depósito: 14 out. 1970, Concessão: 8 ago. 1972, Bruxelas, 1972.

DIMITROV, V.; SAKKA, S. Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I. *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. 3, p. 1736–1740, 1996.

DUFFY, J. A. Optical Basicity of Titanium (IV) Oxide and Zirconium (IV) Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, n. 10, p. 2012–2013, 1989.

ENCINAS, J. E. J. Termodinâmica de la fusión reductora de estaño. *Revista Metalúrgica, Ururu*, v. 37, p. 3–17, 2015.

EUROPEAN COMMISSION. *Conflict Minerals Regulation explained*. Disponível em: <https://ec.europa.eu/trade/policy/in-focus/conflict-minerals-regulation/regulation-explained/>. Acesso em: 11 ago. 2020.

EVANGELISTA, N., TENÓRIO, J. A. S., & OLIVEIRA, J. R. D. Pozolanicidade dos resíduos industriais, lã de vidro e lã cerâmica. Rem: *Revista Escola de Minas*, 65, p. 79-85, 2012.

FANDRICH, R. *et al.* Modern SEM-based mineral liberation analysis. *International Journal of Mineral Processing*, v. 84, n. 1–4, p. 310–320, out. 2007.

FILHO, E. S.; PRICE, R. F. Development of the Mamore tin smelter, Brazil. *Mining Latin America/Minería Latinoamericana*. Dordrecht. p. 347–359. 1986.

GAO, J. *et al.* Investigation of the stable and the metastable liquidus miscibility gaps in Fe–Sn and Fe–Cu binary systems. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v. 26, n. 11, p. 1427–1435, 2019.

GARCIA, M. A. A. *Caracterização radioquímica e impacto radiológico ambiental no processamento de cassiterita para produção de Sn e chumbo metálicos*. 2009. 67 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GAUDIN, A. M. *Principles of Mineral Dressing*. Nova Delhi: Tata McGraw-Hill, 1971.

GRAF, G. G. Tin, Tin Alloys, and Tin Compounds. In: WILEY-VCH VERLAG GMBH;CO. KGAA (Eds.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

GU, Y. Automated Scanning Electron Microscope Based Mineral Liberation Analysis - An Introduction to JKMRC/FEI Mineral Liberation Analyser. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, v. 02, n. 01, p. 33–41, 2003.

GUDENAU, H. W. *Materialsammlung zum Praktikum Metallurgie*. Aachen: Urlichs & Pape GmbH, 2002.

GUNAWAN, O.; TANIA, N.; YULISMAWATI, Y. Validation of Modification of Volumetric Methode of Determination of Sn (Tin) Concentration on Tin Concentrates. *Stannum: Jurnal Sains dan Terapan Kimia*, v. 3, n. 2, p. 41-48, 2021.

IIDA, T. *et al.* Equation for Estimating Viscosities of Industrial Mold Fluxes. *High Temperature Materials and Processes*, v. 19, n. 3–4, p. 153–164, 2000a.

IIDA, T. *et al.* An Equation for Accurate Prediction of the Viscosities of Blast Furnace Type Slags from Chemical Composition. *ISIJ International*, v. 40, p. 110–114, 2000b.

INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION. *TIN USE*, 2020a. Disponível em: <https://www.internationaltin.org/how-is-tin-used/>. Acesso em: 10 ago. 2020

INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION. *Global Resources & Reserves – Security of long-term supply 2020 Update*. 2020b. Disponível em: <https://www.internationaltin.org/wp-content/uploads/2020/02/Global-Resources-Reserves-2020-Update.pdf>. Acesso em: 4 jan. 2020.

INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION. *Pandemic not all bad news for tin*. Disponível em: <https://www.internationaltin.org/pandemic-not-all-bad-news-for-tin/>. Acesso em: 3 jan. 2021.

INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION. *Artisanal & Small-Scale Mining*, 2021a. Disponível em: <https://www.internationaltin.org/artisanal-small-scale-mining/>. Acesso em: 12 jan. 2021

INTERNATIONAL TIN ASSOCIATION. *ITSCI*. Disponível em: <https://www.itsci.org/>. Acesso em: 12 jan. 2021b.

KHABAROVA, L. I. *et al.* Iodometric determination of tin in connection with the production of polished glass. *Glass and Ceramics*, v. 33, n. 11, p. 726-727, 1976.

KEKKONEN, M.; OGHBASILASIE, H.; LOUHENKILPI, S. *Viscosity models for molten slags*. Helsinki: Aalto University, 2012.

KHANDELWAL, D.; SANAPALA, V. Measurement Of Viscosity Of High Alumina Blast Furnace Slags By Statistical Approach. 2015. 39 p. Monografia (Bacharelado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) – National Institute Of Technology Rourkela, Rourkela – India, 2015.

KÖCK, W.; PASCHEN, P. Tantalum—processing, properties and applications. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, v. 41, n. 10, p. 33–39, 1989.

LI *et al.*. Tracing the global tin flow network: highly concentrated production and consumption. *Resour. Conserv. Recycl.*, v. 169. 2021.

LIMA, A. R. R. de; CLEMENTE, D. M.; DEIKE, R. Study of ferrous residue from the brazilian tin industry and perspectives of its recovery. p. 296-309. In: 49° SEMINÁRIO DE ACIARIA, FUNDIÇÃO E METALURGIA DE NÃO-FERROSOS. 2018. São Paulo.

LME. London Metal Exchange: *LME Tin*. Disponível em: <https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Tin#tabIndex=2>. Acesso em: 07 mai. 2023.

LÓPEZ, F. *et al.* Recovery and Purification of Tin from Tailings from the Penouta Sn–Ta–Nb Deposit. *Minerals*, v. 8, n. 1, p. 20, 2018.

MAIA, F. *et al.* The need for technological improvements in Indonesia’s artisanal cassiterite mining sector. *The Extractive Industries and Society*, v. 6, n. 4, p. 1292–1301, 2019.

MANTELL, C. L. Tin Smelting in Brazil. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, v. 15, n. 2, p. 152–156. 1963.

MILLS, K. *The estimation of slag properties* - Short course presented as part of Southern African Pyrometallurgy 2011. Department of Materials, Imperial College, 2011. Disponível em: <https://www.pyro.co.za/KenMills/KenMills.pdf>. Acesso em: 7 nov. 2020

MILLS, K. C. The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slags. *ISIJ International*, v. 33, n. 1, p. 148–155. 1993.

MILLS, K. C.; SRIDHAR, S. Viscosities of ironmaking and steelmaking slags. *Ironmaking & Steelmaking*, v. 26, n. 4, p. 262–268, 1999.

MUTOMBO, D. I. *An Investigation on the parameters affecting smelting process of a Cassiterite bearing Niobium and Tantalum ore*. 2018. 101 p. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Extrativa) - Universidade de Joanesburgo, Joanesburgo, 2018.

NÜSSLER, H. D.; VON GOLDBECK, O.; SPENCER, P. J. A thermodynamic assessment of the iron-tin system. *Calphad*, v. 3, n. 1, p. 19–26. 1979.

OECD. *OECD Due Diligence Guidance for Responsible Supply Chains of Minerals from Conflict-Affected and High-Risk Areas*: Third Edition. OECD, 2016.

PARLAMENTO EUROPEU E O CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. *Regulation (EU) 2017/821 of the European Parliament and of the Council of 17 May 2017 laying down supply chain due diligence obligations for Union importers of tin, tantalum and tungsten, their ores, and gold originating from conflict-affected and high-risk areas*. 2017.

PRICE, J. W.; SMITH, R.. *Tin*. Berlin/Heidelberg: Springer, 1978.

RANKIN, W. J. The Slag-Metal Equilibrium in Tin Smelting. *Metallurgical Transactions B volume*, v. 17B, p. 61–68. 1986.

RESPONSIBLE MINERALS INITIATIVE. *Responsible Minerals Assurance Process*. 2020. Disponível em: http://www.responsiblemineralsinitiative.org/media/docs/RMAP%20Assessment%20Procedure_Revised%20October%2013_2020.pdf. Acesso em: 12 jan. 2021

RESPONSIBLE MINERALS INITIATIVE. *Responsible Minerals Assurance Process*, 2021. Disponível em: http://www.responsiblemineralsinitiative.org/media/docs/RMAP%20Assessment%20Procedure_Revised%20January%2029_2021_final.pdf. Acesso em: 20 mar. 2021

RUDKE, A. P. *et al.* Impact of mining activities on areas of environmental protection in the southwest of the Amazon: A GIS-and remote sensing-based assessment. *J. Env. Manage.*, v. 263, 2020.

SAMPAIO, N. P. *Construção de Banco de Dados de Minerais Brasileiros para Analisador Mineral Integrado, acoplado a Sistema MEV-EDS Automatizado*. 2016. 289 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, Outro Preto, 2016.

SANTOS, J. DA HORA. *Análise Do Teor De Sn E Minerais Mais Presentes Na Cassiterita*. 2018. 37 p. Monografia (licenciatura em Química) - FAEMA, Ariquemes - RO, 2018.

SESHADRI, V. *et al. Transport Phenomenae: fundamentals and applications in metallurgical and materials engineering*. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2011.

SU, Z. *et al. Extraction and Separation of Tin from Tin-Bearing Secondary Resources: A Review. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, v. 69, n. 11, p. 2364–2372, 2017.

URBAIN, G. Viscosity estimation of slags. *Steel Research*, v. 58, n. 3, p. 111–116, 1987.

VEREIN EISENHÜTTENLEUTE. *Slag Atlas*. 2. ed. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995.

WANG, G. *et al. Stabilization of Sn Anode through Structural Reconstruction of a Cu–Sn Intermetallic Coating Layer. Advanced Materials*, v. 32, n. 42, p. 2003684. 2020.

WRIGHT, P. *Extractive Metallurgy of Tin*. 2. ed. rev. Amsterdam: Elsevier Scientific Publish Company, 1982.

XIAO, K. *et al. All-perovskite tandem solar cells with 24.2% certified efficiency and area over 1 cm² using surface-anchoring zwitterionic antioxidant. Nature Energy*, v. 5, n. 11, p. 870–880. 2020.

XU, H. *et al. Roll-to-roll prelithiation of Sn foil anode suppresses gassing and enables stable full-cell cycling of lithium ion batteries. Energy & Environmental Science*, v. 12, n. 10, p. 2991–3000. 2019.

XU, X.; HAYES, P. C.; JAK, E. Phase equilibria in the “SnO”–SiO₂–“FeO” system in equilibrium with tin–iron alloy and the potential application for electronic scrap recycling. *International Journal of Materials Research*, v. 103, n. 5, p. 529–536, 2012.

YAZAWA, A; HINO, M. Thermodynamics of phase separation between molten metal and slag, flux and their process implications. *ISIJ International*, v. 33, n. 1, p 79-87, 1993.

Yu Y, Li L, Sang XL. Removing tin from tin-bearing iron concentrates with sulfidation roasting using high sulfur coal. *ISIJ International*. v.56, n.1, p. 57-62, 2016.

Yu, Y., Li, L., Wang, J., Li, K., & Wang, H. Phase transformation of Sn in tin-bearing iron concentrates by roasting with FeS₂ in CO-CO₂ mixed gases and its effects on Sn separation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 750, p. 8-16, 2018.

ZHANG, Y. *et al.* Effect of Quartz on the Preparation of Sodium Stannate from Cassiterite Concentrates by Soda Roasting Process. *Minerals*, v. 9, n. 10, p. 605. 2019.

ZULHAN, Z.; RYANTA, I. G. P. A. Utilization of Gypsum Byproduct as Fuming Agent for Tin Smelting Slag. *Journal of Sustainable Metallurgy*, v. 4, n. 3, p. 388–394, 2018.

9 PUBLICAÇÕES DO AUTOR RELACIONADAS AO TRABALHO.

a) Publicados

NEW REQUIREMENTS AND OPPORTUNITIES FOR THE BRAZILIAN TANTALUM AND TIN INDUSTRY - AN APPROACH RELATED TO CONFLICT MINERALS

DANIEL MAPA CLEMENTE, ANA ROSA RABELO DE LIMA, RÜDIGER DEIKE e CARLOS ANTÔNIO DA SILVA.

Resumo: Minerals containing Tantalum and Tin are considered conflict minerals, once the mining, transport or export of these ores have been related to financing of abuses to human rights or armed conflicts. In this scenario, corporate organizations and policy makers are constantly working on new regulations and requirements, in order to prevent companies from financing these issues. As consequence of these necessary efforts, the supply chain of tantalum and tin is already being affected and there may be a limitation of raw material availability for companies worldwide. Companies must adapt to new requirements while also looking for alternative materials such as secondary materials and/or byproducts of tantalum and tin the world and in Brazil, the necessary changes that Brazilian companies must go through considering this evolving scene and the possibilities for the metallurgical recovery of tantalum and tin from byproducts in Brazil. This recovery can help to enhance production levels, while not contributing to the financing of the described abuses.

Referência: CLEMENTE, D. M.; LIMA, A. R. R.; DEIKE, R.; SILVA, C. A. New requirements and opportunities for the brazilian tantalum and tin industry - an approach related to conflict minerals, p. 761-773. In: 50º Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos, São Paulo, 2019. ISSN: 2594-5300 , DOI 10.5151/2594-5300-33824

APRIMORAMENTO DO PROCESSAMENTO DE CASSITERITA CONTENDO TEOR RELEVANTE DE ÓXIDO DE TÂNTALO

Daniel Mapa Clemente, Carlos Antônio da Silva, Itavahn Alves da Silva, Johne Jesus Mol Peixoto, Weslei Viana Gabriel

Resumo: Determinados riscos da cadeia de suprimentos de Sn e Ta podem levar as empresas a terminar relações comerciais com fornecedores. Uma alternativa a essa limitação de fornecimento é o aprimoramento do uso de materiais secundários como fonte de matéria-prima. Um exemplo consiste da obtenção de Ta₂O₅ proveniente de escórias de Sn. Assim, o presente trabalho buscou aprimorar o processamento de cassiterita contendo teor relevante de Ta₂O₅. Teve-se como objetivo maximizar a concentração e o rendimento desse óxido na escória, mantendo-se alto rendimento de Sn na fase metálica. Para isso, a redução da cassiterita foi estudada em forno a arco elétrico e utilizou-se de porções de Na₂CO₃ para diminuir a temperatura de fusão da escória. A operação transcorreu de forma estável e as etapas de processamento permitiram atingir alto rendimento de Sn e Ta, assim como alto teor de Ta₂O₅ na escória. Com base nos dados do processamento e nos baixos teores de Na₂O encontrados, conclui-se que a adição de Na₂CO₃ foi benéfica ao processo, atuando na

Referência: CLEMENTE, D. M.; SILVA, C. A.; SILVA, I. A.; PEIXOTO, J. J. M.; GABRIEL, W. V. Aprimoramento do processamento de cassiterita contendo teor relevante de óxido de tântalo, p. 151-161. In: 50º Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos, São Paulo, 2019. ISSN: 2594-5300 , DOI 10.5151/2594-5300-33359

RECOVERY OF TIN FROM HIGH ZRO2 TIN SLAGS

Daniel Mapa Clemente, Carlos Antônio da Silva, Marivaldo Júnior Monteiro de Oliveira, Johnne Jesus Mol Peixoto

Resumo: Tin is a metal used in several applications and is even considered a critical material in some countries due to its economic importance and supply chain risks. These risks may impact raw material availability and therefore, it is important that companies search not only for new sources, but also to enhance tin yield and to optimize the recovery from already existent materials. In this context, complex tin slags with high ZrO_2 and significant levels of tin even after reprocessing have been reported in literature. The recovery of tin from these slags can help to provide more tin to the market and has been studied in this work through a test in an EAF. Slag's melting point has been accessed through a $CaO.SiO_2.ZrO_2$ phase diagram and compared to literature data. According to temperature measurements and slag composition, it is indicated that the slag is not completely fluid at working temperatures. This fact can be associated to a high tin loss in the slag phase and further dilution of ZrO_2 is required to achieve fluid phase of slag. The viscosity of the tin slag and the effect of additions has also been studied through four models (Urbain, Riboud, Iida and Optical Basicity). Contrasting results were obtained for the effect of ZrO_2 on the viscosity and are related to a divergence regarding the role of ZrO_2 as a slag former or modifier. These models also indicate that the addition of SiO_2 increases viscosity, while the addition of CaO or FeO diminishes the viscosity of the tin slag.

Referência: CLEMENTE, D. M.; SILVA, C. A.; OLIVEIRA, MA. J. M.; PEIXOTO, J. J. M. Recovery of tin from high ZrO_2 tin slags , p. 367-380. In: 51° Seminário de Fusão, Refino e Solidificação de Metais, São Paulo, 2022. ISSN: 2594-5300 , DOI 10.5151/2594-5300-34539

INVESTIGATION OF THE PRESENCE OF METALLIC PHASES IN BRAZILIAN TIN-SLAGS

Daniel Mapa Clemente, Carlos Antônio da Silva, Johne Jesus Mol Peixoto, José Roberto de Oliveira e Raphael Mariano de Souza

Resumo: The supply chain of Sn presents social and environmental risks that could threaten the availability of cassiterite, while secondary materials, such as tin-slugs, stand as an alternative source for smelters. In this context, this work investigated the presence of occluded metallic phases in Brazilian tin-slugs. Chemical analyses of different slags revealed that this fact could be related to high ZrO_2 levels, which was also supported by thermodynamic studies. It was indicated that minor additions of CaO could diminish the melting temperature of these slags, contributing towards the precipitation of metallic prills. Smelting experiments were performed between 1773-1573K with a tin-slug concentrate using limestone as a fluxing agent. It was verified that metallic prills were mostly precipitated in the bottom of the crucible above 1673K. However, at 1573K, a mixture of metallic and oxidized phases was obtained, indicating that low working temperatures lead to losses of Sn in the final slag as metallic inclusions. Further additions of limestone improved the coalescence but did not allow efficient precipitation of these metallic prills. Temperature measurements were performed in a 150 kVA EAF during slag processing, and it was verified that tapping of metal/slag occurred partially below 1573K, justifying the presence of metallic prills in the studied slags. Therefore, an optimization of the process relies both on the dilution of ZrO_2 content by a controlled addition of fluxing agents, as well as by an increase in working temperatures. Alternatively, magnetic separation can be used to recover occluded metallic particles from final slags.

Referência: CLEMENTE, D. M.; SILVA, C. A.; PEIXOTO, J. J. M.; OLIVEIRA, J. R.; SOUZA, R. M. Investigation of the presence of metallic phases in brazilian tin-slugs. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 24, p. 6861–6875, maio 2023. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.04.251

APÊNDICE A – Informações adicionais acerca da titulação iodométrica para Sn

A titulação iodométrica consiste em um método volumétrico para determinação de Sn. Embora diversos autores abordem esse tipo de análise (WRIGHT, 1982; KHABAROVA, 1976; PRICE; SMITH, 1987; GRAF, 2000; GUNAWAN, 2021), notam-se poucos trabalhos recentes. Price e Smith (1987) informam que a análise com uso dessa técnica amplamente é utilizada e pode ser estendida até 0,1% Sn (ou até 0,01% de acordo com Khabarova, 1976). Porém, também é uma técnica complexa, passível de interferências, tanto de agentes externos, quanto de contaminantes da amostra. Segundo Price e Smith (1987), há 5 passos para a análise do Sn pela técnica de titulometria iodométrica. (i) Tratamento preliminar; (ii) decomposição e completa dissolução da amostra, (iii) separação de constituintes majoritários, (iv) separação de constituintes minoritários por cementação, (v) redução do Sn para a SnCl_2 em solução ácida e (vi) titulação com uso de solução de iodeto ou iodato de potássio.

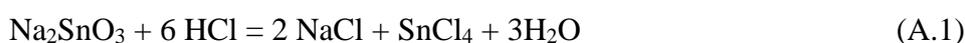
Nessa tese, seguiu-se procedimento descrito por Price e Smith (1987), considerando os passos ii, iv, v e vi. Em princípio, os passos, i, iii e iv dependem da natureza da amostra (presença ou não de determinados contaminantes), o que será comentado ao fim desta seção. O descritivo do processo de análise já foi informado na seção 4.3.1. Portanto, absteve-se de repetir esses passos.

Segundo Price e Smith (1987), a granulometria da amostra possui forte influência na análise e, por isso, recomendaram moagem em 0,074mm. Com relação ao quarteamento, esse foi realizado com cuidado, uma vez que o erro de amostragem nesse caso poderia ter um maior impacto quando comparado com o EDXRF (no qual se usam 4,5g, em contraste com 0,3g da titulação). Usou-se de quarteador Jones e, para pequenas quantidades de amostra (ex: <50g), usou-se método de pilhas cônicas em superfície previamente descontaminada. Após o processo de pesagem dos insumos, alocação no cadinho e fusão alcalina, ocorre lixiviação em água deionizada. Essa é mostrada na Figura A.1A e, em seguida, a Figura A.1B expõe o ataque ácido. O HCl concentrado utilizado foi o de 37,7% HCl, que é o normalmente vendido no Brasil. Conforme Khabarova (1976), a reação mostrada na eq. A.1 ocorre nesta etapa.

Figura A.1 – A) Lixiviação B) Ataque ácido.



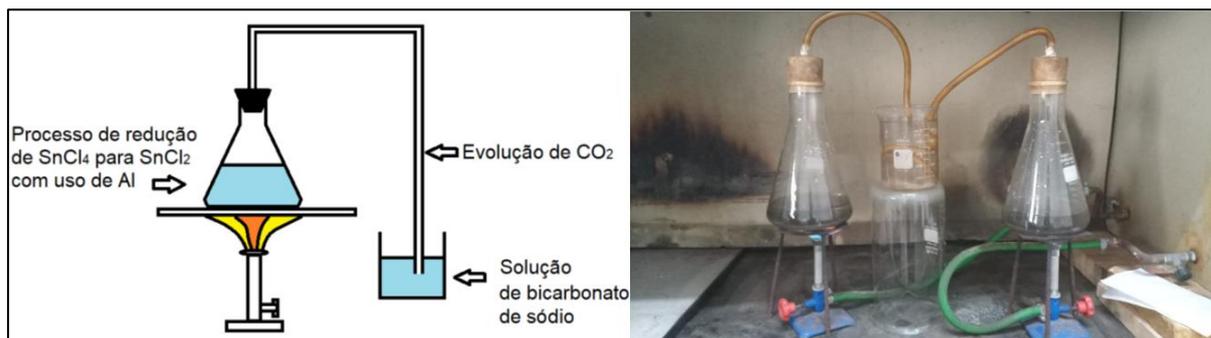
Fonte: o autor.



O próximo passo foi a adição de 3g de pó de ferro. Esse processo é denominado cementação e remove elementos como Ag, As, Bi, Cu, Hg, Se, Sb e Te que podem interferir na análise. Depósitos de cementados podem ter Sn ocluso, o que também influencia no resultado. Por isto, realiza-se nova dissolução em solução de HCl e clorato de potássio (PRICE; SMITH, 1987).

Na Figura A.2 ilustra-se o arranjo experimental utilizado na etapa de redução. Sobre esse processo, a literatura reporta diversos tipos de redutores, como Al, Zn, Ni, Pb, etc. Dentre esses, Al se destaca por deixar uma solução translúcida, por não requerer uma agitação vigorosa (como no caso de Ni), etc. Justifica-se, portanto, sua utilização nessa tese. Uma desvantagem da redução é que, durante o processo, vários contaminantes que interferem na titulação são precipitados ou reduzidos a estados menores de valência (como Cu e Sb), o que pode interferir no resultado de análise, justificando a importância da promoção de cementação. Ainda, algum Sn metálico é formado e também precipita. Porém, esse é redissolvido com nova adição de HCl (PRICE; SMITH, 1987). Conforme Khabarova(1976), a reação de redução pode ser expressa de acordo com a eq. A.2.

Figura A.2 - Arranjo experimental utilizado na redução.



Fonte: o autor.



Existe a necessidade de se evitar o contato da solução contendo SnCl_2 com o ar, uma vez que haverá oxidação e conseqüente influência na titulação (haverá formação de SnCl_4 , que não reage com a solução de iodato). Usa-se então uma atmosfera de CO_2 desde o início do processo de redução (PRICE; SMITH, 1987). Para isto, o Erlenmeyer é vedado com uma rolha de borracha com mangueira adaptada, que é mergulhada em solução saturada de bicarbonato de sódio ($\text{pH} > 7$). Quando aquecida, essa solução reage formando CO_2 . Além disso, devido a uma diferença de pressão, há sucção de solução de bicarbonato para dentro do Erlenmeyer. A reação do iodato ao longo do processo de titulação é mostrada na eq. A.3 (PRICE; SMITH, 1987). Simplificadamente, a titulação também pode ser escrita conforme eq. A.4:



Na Figura A.3 expõe-se o arranjo experimental usado na titulação. A solução titulante possui tanto íons de iodeto quanto iodato. Em ambiente ácido, ocorre a reação exposta na eq. A.5 com conseqüente formação do iodo. Entretanto, caso ainda haja SnCl_2 , ocorrerá a reação mostrada na eq. A.6, consumindo o iodo gerado. Apenas ao final da titulação, no qual todo SnCl_2 foi

convertido a SnCl_4 , que haverá formação de iodo livre, sem um consumo subsequente. Nesse momento determina-se o ponto final de viragem da solução (PRICE;SMITH, 1987).

Figura A.3 - Arranjo experimental utilizado na titulação.



Fonte: o autor.



A formação de iodo livre é facilmente detectada pela solução indicadora de amido, que atinge uma coloração azul. Por isso, no ponto de viragem, a solução toma essa nova coloração. Fatores que podem influenciar na sensibilidade do indicador são a presença de Cu ou Hg, que podem formar complexos com o iodeto, e o uso de solução quente. Nesse último caso, se a solução estiver acima de 343 K, o ponto de viragem é alterado para verde “sujo” (PRICE;SMITH, 1987). Nas análises realizadas, o ponto de viragem se deu em cor violácea. A cor azul somente foi verificada quando adicionada um grande excesso de solução de iodato, ou seja, quando se errava o ponto de viragem. Hipotetiza-se que esse fato pode estar relacionado com o tipo de amido utilizado, embora esse fato necessita ainda ser confirmado.

A literatura reporta alguns riscos da titulação iodométrica. Conforme Price e Smith (1987), os seguintes elementos podem possuir alguma interação com o resultado de análise: Sb, As, Bi,

Cr, Cu, Fe, Nb, Se, Ag, S, Ta, Ti, W e V. Dentre esses, Sb, As, Bi, Cu e Se são removidos por meio de cementação. Com relação às amostras analisadas neste trabalho, Ag não foi verificada nas análises por EDXRF. V foi encontrado em alguns casos e somente teores residuais. Portanto sua interferência não foi considerada. Com relação ao Fe, há reporte de interferência positiva por excesso de Fe adicionado não intencionalmente via corrosão do cadinho, Fe usado na cementação, etc. Essa interferência é maior para amostras mais amostras pobres em Sn. Nesse contexto, seguiu-se recomendações quanto à quantidade de Fe usada na cementação. Acerca de S, esse causa somente um problema operacional (agitação vigorosa devido à reação com peróxido de sódio durante a fusão). Entretanto, esse fato não foi observado nas análises. Sobre Ti, recomenda-se uso em excesso de uma solução mais concentrada de iodeto de potássio. Nesse contexto, utilizou-se de molaridade recomendada na solução titulante. A influência de W é relativamente controversa. Enquanto até 5% WO₃ seria tolerado (usando-se Ni como redutor), há também um reporte de que, quanto WO₃ se encontra presente em um percentual muito acima do Sn (múltiplas vezes), há erros de análise. Porém, nenhum desses casos foi verificado.

As restrições desse trabalho ficam por conta das interferências de Nb, Ta e Cr, que não foram analisadas. Os procedimentos não eram dominados pelo laboratório em questão e, ao menos no caso de Nb e Ta apresentavam riscos devido ao uso de solução de H₂S. O procedimento para remoção de Cr não foi detalhado por Price e Smith (1987). Por fim, destaca-se que ao longo do desenvolvimento desta metodologia, 3 amostras de FeSn analisados por um laboratório referência (Alfred H Knight, em Londres) também foram analisados por essa metodologia. Um comparativo de resultados é exposto na Tabela A.1:

Tabela A.1 – Comparativo entre análises realizadas.

Valor encontrado	Resultado AHK
6,47	6,45
8,31	8,11
10,38	10,32

Fonte: o autor.

APÊNDICE B – Desenvolvimento do arranjo experimental dos testes em forno de resistência de carbono

Inicialmente, foram alocados dois cadinhos de alumina empilhados dentro do forno. A mistura continha aglomerante (maisena) e era prensada com 20t por 10s, formando uma pastilha. Além disso, a temperatura de trabalho foi de 1773 K e o tempo de manutenção nessa temperatura foi de 30 minutos. Os testes iniciaram-se com apenas 10g de concentrado, 30% de carepa, 12% de carvão e 30% de maisena. Já no primeiro teste (teste D0119), verificou-se que os cadinhos reagiram com a carga fundida, o que dificultou a remoção da mistura metal/escória devido à erosão causada. Além disso, houve projeção de carga fundida para fora de um dos cadinhos, como mostrado na Figura B.1, o que pode causar danos à resistência de carbono.

Figura B.1 - Cadinhos de alta alumina com projeção metal/escória nas bordas, sendo que em um deles ocorreu projeção.



Fonte: o autor.

Algumas medidas de precaução foram então tomadas: do segundo teste em diante (D0219, D0319 e D0419) somente um cadinho foi usado. Ainda, estes foram confeccionados com maior profundidade para evitar projeções. Como consequência, também foi possível aumentar a quantidade de mistura adicionada, sendo necessária a confecção de duas pastilhas. Entretanto, outros problemas surgiram. No teste D0319, verificou-se que a pastilha inferior não se misturou com a superior, formando duas zonas de reação com um espaço vazio entre elas. Especula-se que o aglomerante utilizado, que contém carbono, possa ter inibido o contato entre as partículas.

Como não houve boa separação metal-escória, também se levantou suspeita sobre a necessidade de maior tempo de fusão. Ainda, notou-se nos testes D0319 e D0419 que houve redução de massa entre a saída e a entrada do processo. Foi então constatado que o cadinho se encontrava mais pesado após o processamento. Em outras palavras, a escória reagiu com o cadinho e provavelmente formou fases de densidade maior que a alumina, aumentando seu peso. Por exemplo, no teste D0319, o cadinho tinha peso inicial de 404g e, após o teste, pesava 424,80g mesmo sem material aderente às paredes ou ao fundo.

Em razão desses fatos, medidas adicionais foram tomadas para melhoria das condições de processamento. Optou-se pelo uso de cadinho de grafite, visando menor molhamento pela escória e minimização de interação entre massa fundida e cadinho. Ainda, o volume interno deste foi maximizado, permitindo chegar a até cerca de 140g de mistura. Por esse motivo, não foi necessário uso de aglomerante ou de prensagem e, portanto, a mistura foi adicionada no cadinho após homogeneização na forma de pó solto. Para a melhorar as condições de fusão, o tempo de residência na temperatura objetivada também foi ampliado para 45 minutos. Para otimizar a segurança operacional, foi desenvolvido uma estrutura de contenção de grafite, de forma que projeções não atingissem a resistência de carbono. Na Figura B.2, estão expostos os primeiros botões metálicos obtidos nos experimentos.

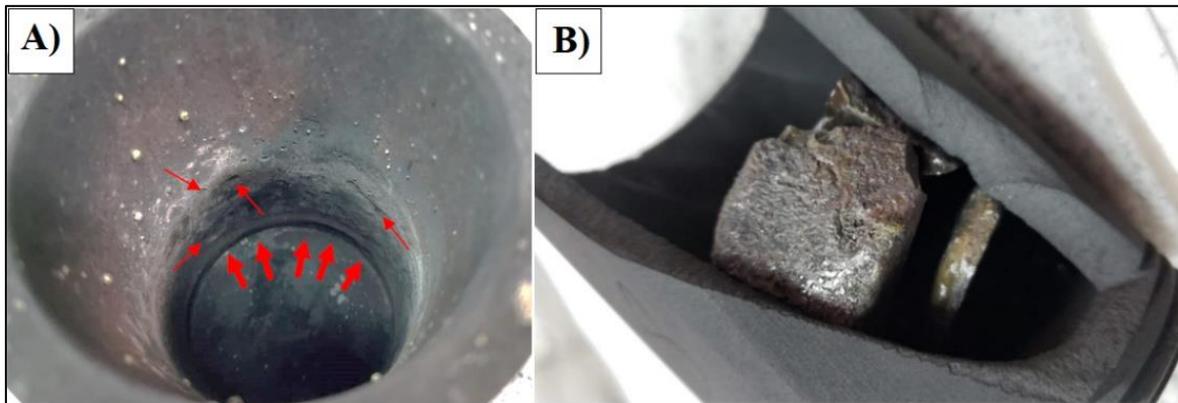
Figura B.2 - Formação de botão metálicos nos testes D0120 e D0220.



Fonte: o autor.

Os testes D0619, D0120 e D0220 foram realizados nessas condições (também a 1773 K) e mostraram um significativo avanço, permitindo que houvesse separação metal/escória e com menores riscos à resistência. Se destaca que a remoção da massa fundida do cadinho de grafite também foi problemática e alguns cadinhos foram perdidos durante esse processo, o que é mostrado na Figura B.3A. Provavelmente ocorreu desgaste na linha de escória devido à reação com o FeO a 1773K, o que é indicado na Figura B.3B.

Figura B.3 - A) Desgaste na linha de escória B) Cadinho quebrado durante o processo de remoção da massa fundida.



Fonte: o autor.

Para tentar mitigar esse problema, foi proposta a adição fixa de 15% de calcário, como forma de minimizar a atividade do FeO. Por fim, ressalta-se que, embora os testes D0119, D0120 e D0220 tenham ocorrido em boas condições experimentais, os balanços de massa se mostraram incoerentes, com fechamentos de Sn acima de 100%. Um aprofundamento sobre o concentrado revelou que as partículas metálicas se concentravam nas frações mais grossas devido à sua maior resistência mecânica. Como consequência, o método de quartejamento manual do concentrado usado no início do processo não teria boa eficiência. Por esse motivo, optou-se pelo uso do quarteador Jones, o que mitigou os problemas em questão. Portanto, esses testes foram considerados apenas como experimentos para adequação experimental.

APÊNDICE C – Modelamento termodinâmico do sistema Fe-Sn/FeO-SnO

Essa seção detalha os cálculos termodinâmicos que levaram aos resultados mostrados na seção 5.4.2.4. Para a realização desses cálculos, na ausência de dados termodinâmicos que contemplem escórias complexas, tais como as descritas neste trabalho, considerou-se uma escória binária SnO-FeO associada a um banho metálico Fe-Sn. De fato, a distribuição dos componentes é representada pela eq. 3.8 e sua constante pela eq. 3.10:



$$K = \frac{a_{\text{Sn}(l)} * a_{\text{FeO}(l)}}{a_{\text{SnO}(l)} * a_{\text{Fe}(l)}} \quad (3.10)$$

Nota-se que, de posse de dados como a constante de equilíbrio K e a atividade dos óxidos/metais, pôde-se realizar previsões sobre distribuição dos componentes nas fases. Os valores de K puderam ser calculados por meio de dados de ΔG^0 , conforme eq. C.1:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (C.1)$$

Dados termodinâmicos provindos do *software* comercial HSC 4.1 foram utilizados para avaliar a dependência entre a constante de equilíbrio e a temperatura. Verificou-se discrepância nestas avaliações, como mostrado na Tabela C.1:

Tabela C.1 - Equações de ΔG^0 conforme diferentes fontes.	
Fonte	ΔG^0 (J/mol)
Encinas (2015)	44781,4 - 52,84*T
HSC 4.1	- 8939,2 - 13,95*T
Barin <i>et al.</i> (1977) e Chase (1986)	- 28963,0 + 1,69*T

Fonte: o autor.

Dessa forma, pôde-se calcular o valor de K para input na eq. 3.10. Nota-se que é preciso calcular a atividade de pelo menos três componentes dessa equação, para que haja a determinação do componente restante. Iniciou-se pelo cálculo das atividades de $\text{SnO}_{(l)}$ e $\text{FeO}_{(l)}$.

Ao se considerar $\text{FeO}_{(s)}$ (Wustita) em equilíbrio com $\text{FeO}_{(l)}$ em um sistema FeO-SnO, tem-se que o equilíbrio de distribuição pode ser escrito conforme eq. C.2. Considerando-se referencial Raoultiano, sabe-se que as diferenças de potencial químico para cada fase podem ser escritas conforme as equações C.3 e C.4.

$$\mu_{\text{FeO}}^L = \mu_{\text{FeO}}^S \quad (\text{C.2})$$

$$\mu_{\text{FeO}}^L - \mu_{\text{FeO}}^{Lo} = RT \ln a_{\text{FeO}}^l \quad (\text{C.3})$$

$$\mu_{\text{FeO}}^S - \mu_{\text{FeO}}^{So} = RT \ln a_{\text{FeO}}^s \quad (\text{C.4})$$

Dessa forma, tem-se que, ao se aplicar as equações C.3 e C.4 na eq. C.2, obtém-se a igualdade mostrada na eq. C.5. A parte esquerda dessa equação pode ser aproximada por meio da relação exposta na eq. C.6. Essa aproximação é consistente com o realizado por Silva *et al.* (2018). Obteve-se então a eq. C.7:

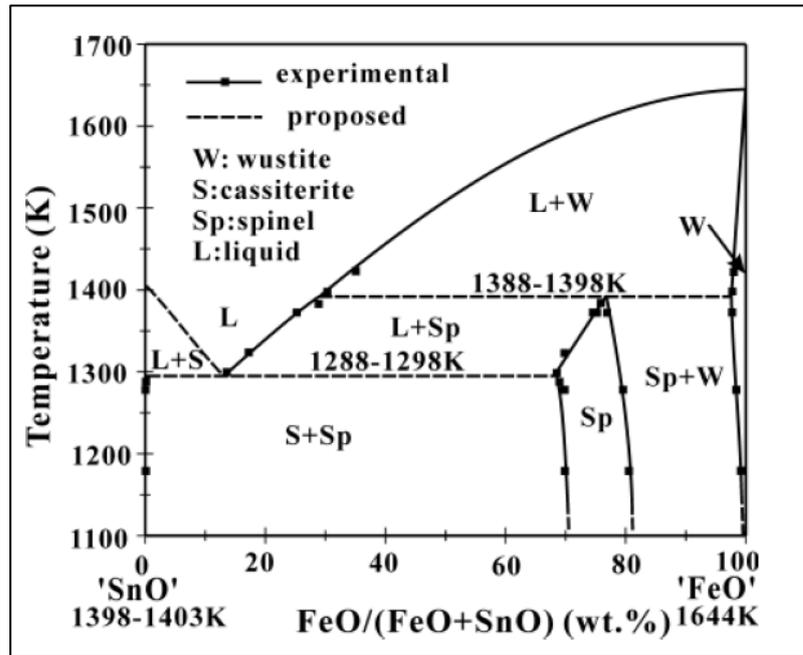
$$\mu_{\text{FeO}}^{Lo} - \mu_{\text{FeO}}^{So} = -RT \ln a_{\text{FeO}}^l + RT \ln a_{\text{FeO}}^s \quad (\text{C.5})$$

$$\mu_{\text{FeO}}^{Lo} - \mu_{\text{FeO}}^{So} = \Delta H_{\text{FeO}}^{\text{fusão}} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{FeO}}^{\text{fusão}}} \right) \quad (\text{C.6})$$

$$\Delta H_{\text{FeO}}^{\text{fusão}} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{FeO}}^{\text{fusão}}} \right) = -RT \ln a_{\text{FeO}}^l + RT \ln a_{\text{FeO}}^s \quad (\text{C.7})$$

Ainda, conforme o diagrama FeO-SnO exposto da Figura C.1, pode-se verificar que, para teores de FeO acima de 30%, durante a solidificação ocorre formação de Wustita conjuntamente com uma fase líquida.

Figura C.1 - Diagrama SnO-FeO.



Fonte: Xu; Hayes; Jak (2012).

Verifica-se que a Wustita possui baixa solubilidade de SnO, o que permite considerá-la como solvente nesse caso. Então, a atividade do FeO sólido, conforme a lei de Raoult, é igual à sua fração molar. Com base nessa consideração, a eq. C.7 pode ser reescrita conforme eq. C.8. Em seguida, a atividade de FeO_(l) pode ser isolada, o que é mostrado na eq. C.9:

$$\Delta H_{FeO}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{FeO}^{fusão}} \right) = - RT \ln a_{FeO}^L + RT \ln X_{FeO}^S \quad (C.8)$$

$$a_{FeO}^L = e^{\frac{RT \ln X_{FeO}^S - \Delta H_{FeO}^{fusão} \left(1 - \frac{T}{T_{FeO}^{fusão}} \right)}{RT}} \quad (C.9)$$

Com base no diagrama de fases da Figura C.1, lê-se, para cada temperatura, a fração em peso de FeO_(l) e FeO_(s). A fração em peso de FeO_(s) foi usada de input para o cálculo de a_{FeO}^L .

Ademais, para dar prosseguimento no cálculo de a_{FeO}^L , é necessária a determinação dos valores de $\Delta H_{FeO}^{fusão}$ e $T_{FeO}^{fusão}$, que se encontram na literatura, como mostrado na Tabela C.2:

Tabela C.2 - Entalpia de fusão e temperatura de fusão do FeO.

Fonte	$\Delta H_{FeO}^{fusão}$ kJ/mol	$T_{FeO}^{fusão}$ (K)
Carvalho <i>et al.</i> (2008)	30,96 kJ/mol	1651,15
Chase (1986)	22,51 kJ/mol (liq)	1650
Allison (1996)	24,058 kJ/mol	1650

Fonte: o autor.

Nota-se certa disparidade dos dados, tanto com relação ao valor de $\Delta H_{FeO}^{fusão}$ de fusão, quanto da temperatura de fusão do FeO. Ainda, considerando-se o diagrama FeO-SnO, vê-se que essa temperatura é de 1644 K. Para dar prosseguimento aos cálculos, optou-se pelos valores dispostos por Allison (1996) para $\Delta H_{FeO}^{fusão}$. Para o valor da temperatura de fusão, em função do uso do diagrama, optou-se por 1644 K e admitiram-se as incertezas causadas pela divergência de dados. De posse desses valores, pôde-se calcular a_{FeO}^L . Ainda, γ_{FeO}^L pôde ser determinado por meio da eq. C.10, sendo que X_{FeO}^L foi lido no diagrama de fases mencionado.

$$\gamma_{FeO}^L = \frac{a_{FeO}^L}{X_{FeO}^L} \quad (C.10)$$

Nota-se que até o presente momento calcularam-se somente dados referentes ao FeO. Para o cálculo de a_{SnO}^L , assim como γ_{SnO}^L , utilizou-se da equação de Gibbs-Duhem. Entretanto, primeiramente considerou-se a solução como regular e obteve-se equação para cálculo de $RT \ln(\gamma_{FeO}^L)$. Somente então foi aplicada a equação de Gibbs-Duhem.

Assumindo-se solução regular, ou seja, aquela na qual a função de Darken independe da temperatura (SILVA *et al.*, 2018), pôde-se formular a eq. C.11. Para a proposição de um modelo considerando a solução regular, optou-se inicialmente por uma dependência linear entre a variável Ω e a composição, o que é mostrado na eq. C.12:

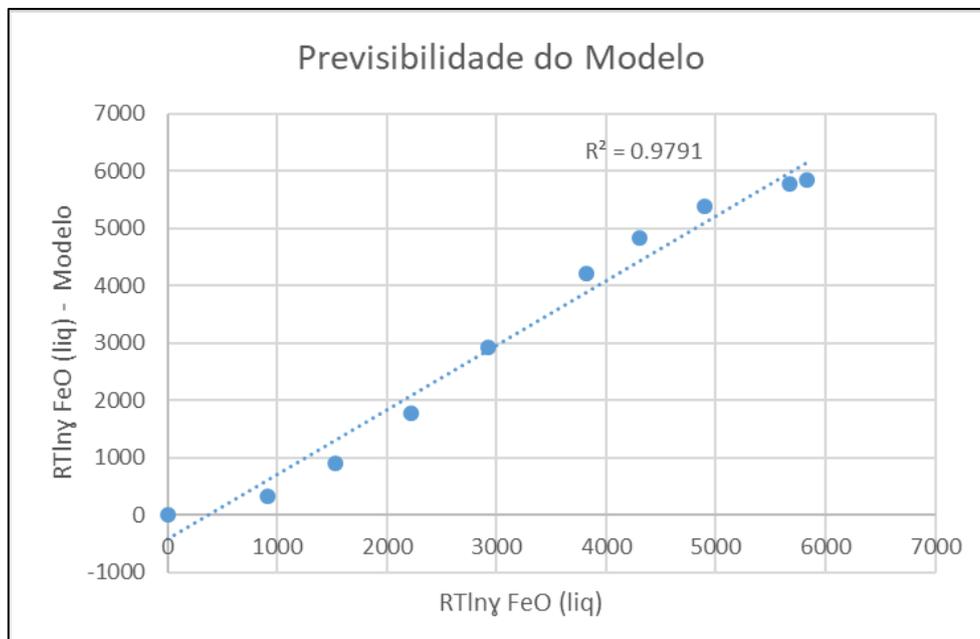
$$RT \ln(\gamma_{FeO}^L) = \Omega_{FeO} * (1 - X_{FeO}^L)^2 = \Omega_{FeO} * (X_{SnO}^L)^2 \quad (C.11)$$

$$RT \ln(\gamma_{FeO}^L) = (a + b * X_{SnO}^L) * (X_{SnO}^L)^2 \quad (C.12)$$

Como γ_{FeO}^L pode ser calculado para cada X_{SnO} , foi possível encontrar os valores de a e b por meio de um sistema de equações. Com base nesse procedimento, a eq. C.12 pode ser reescrita conforme eq. C.13. Verificou-se boa correlação entre o modelo desenvolvido e os valores previamente calculados, o que pode ser visto na Figura C.2.

$$RT \ln(\gamma_{FeO}^L) = 47282,52 * (1 - 1,086 * X_{SnO}^L) * (X_{SnO}^L)^2 \quad (C.13)$$

Figura C.2- Relação do modelo e valores calculados de $RT \ln(\gamma_{FeO}^{liq})$.



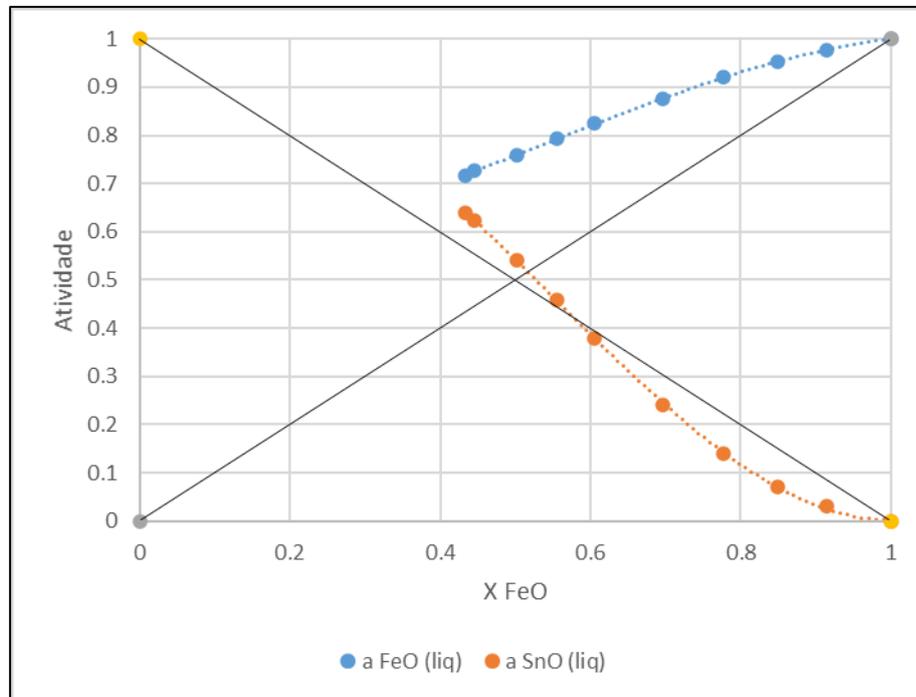
Fonte: o autor.

Procedeu-se com a aplicação da equação de Gibbs-Duhem, cujo resultado é mostrado na eq. C.14. As atividades na escória binária puderam ser estimadas de acordo com as equações C.9 e C.15. Por fim, um gráfico com as atividades foi traçado, o que é mostrado na Figura C.3.

$$RT \ln(\gamma_{SnO}^L) = 47282,52(0,629 - 1,086 * X_{FeO}^L) * (X_{FeO}^L)^2 \quad (E.14)$$

$$a_{SnO}^L = \gamma_{SnO}^L * X_{SnO}^L \quad (E.15)$$

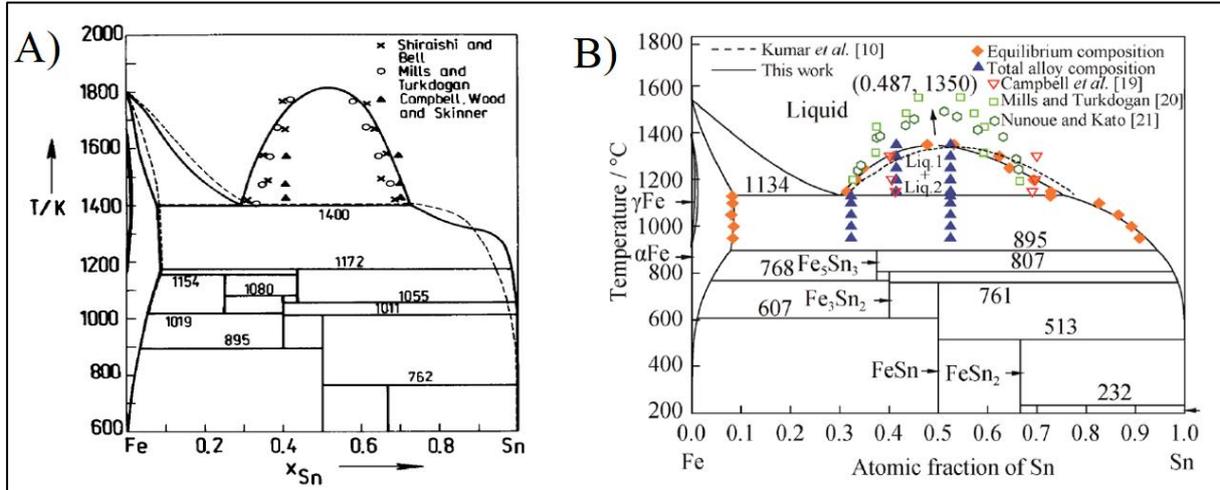
Figura C.3 - Atividade dos componentes da escória FeO-SnO.



Fonte: o autor.

Calculadas as atividades da fase oxida, procedeu-se com o cálculo das atividades da fase metálica, de forma a preencher os requisitos necessários para o uso da eq. 3.10. Com relação ao sistema Fe-Sn, pode-se utilizar de diagrama de fases desses elementos para essa abordagem termodinâmica, como os apresentados na Figura C.4A e C4B:

Figura C.4- Diagramas de fases Fe-Sn.



Fonte: A) Nüssler *et al.* (1979) e B) GaO *et al.* (2019).

Nota-se que a lacuna de miscibilidade é aproximadamente simétrica em relação à composição $X_{Sn} = 0,5$. Então, o comportamento da solução líquida pode ser considerado regular, o que é mostrado nas equações C.16 e C.17. Portanto, as atividades de Fe e Sn na liga podem ser descritas pelas equações C.18 e C.19, e o exame da condição crítica de existência do gap é mostrado na eq. C.20:

$$RT \ln \gamma_{Fe} = \Omega_m [X_{Sn}]^2 \quad \text{e} \quad RT \ln \gamma_{Sn} = \Omega_m [X_{Fe}]^2 \quad (\text{C.16 e C.17})$$

$$a_{Fe}^L = \gamma_{Fe}^L * X_{Fe} \quad \text{e} \quad a_{Sn}^L = \gamma_{Sn}^L * X_{Sn} \quad (\text{C.18 e C.19})$$

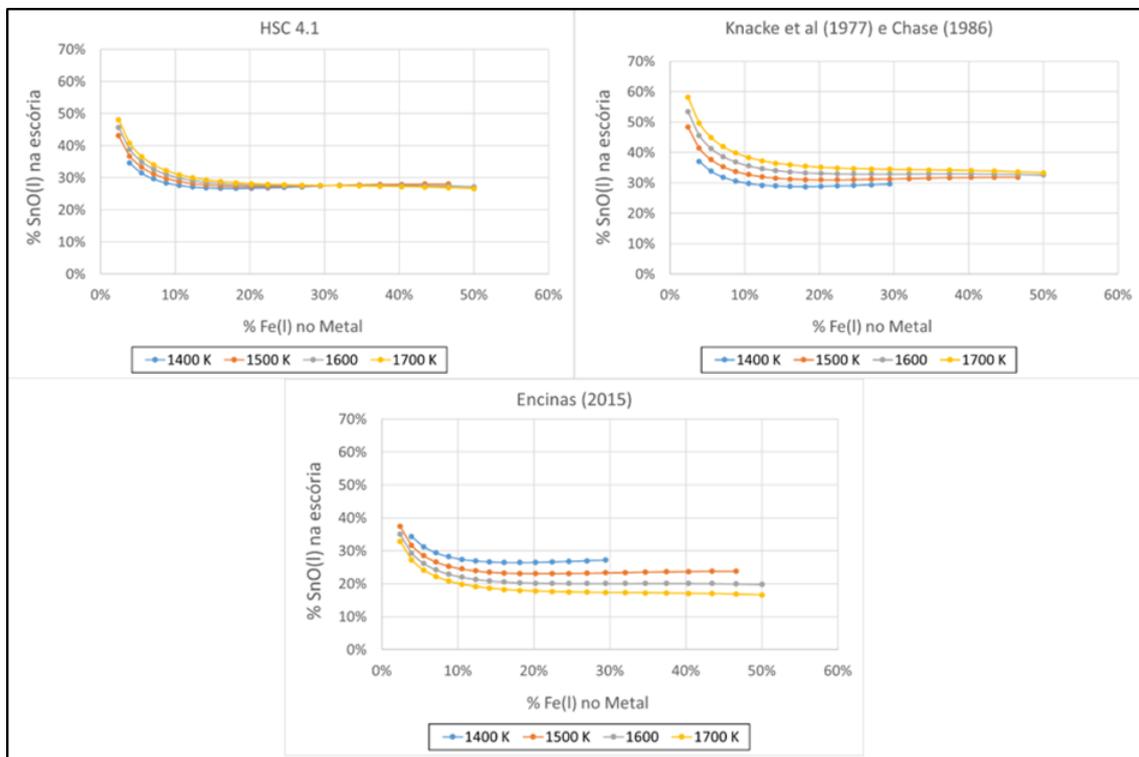
$$T_C = \frac{\Omega_m}{2R} \quad (\text{C.20})$$

Neste caso, nota-se que a temperatura crítica T_C depende da fonte utilizada e os diagramas mostrados na Figura C.4 apresentam discrepâncias significativas. Novamente, entende-se essa restrição e, para proceder com cálculos, assume-se a temperatura crítica de 1623 K. Dessa forma, tem-se que $\Omega_m = 26987 \text{ J/mol}$. Como neste caso Ω_m independe da composição e temperatura, a solução é de fato considerada como estritamente regular.

Têm-se agora todos os dados necessários para aplicação da equação da constante de equilíbrio. As atividades foram calculadas conforme as formulações citadas nessa sessão, sendo que, é de interesse a avaliação do lado esquerdo da eq. 3.8, ou seja, o cálculo da perda de Sn na escória em função da quantidade de Fe_(l). Dessa forma, especificou-se um valor para % Fe_(l), aplicou-se a eq. 3.10 e eq. C.15 e obteve-se o valor para % SnO. O solver do MS Excel 365 foi utilizado para promover igualdade entre os dois lados da eq. 3.10.

Foi possível traçar gráficos que mostram, em função da percentagem de Fe_(l) encontrada no metal, a percentagem de SnO_(l) em equilíbrio na escória. Esses foram expostos na Figura 5.33, que é recobrada a seguir:

Figura 5.33 - Perda de Sn na forma de SnO na escória em função do teor de Fe no metal.



Fonte: o autor, com informações de A) HSC 4.1 B) Knacke *et al.* (1977) e Chase (1986), C) Encinas (2015).

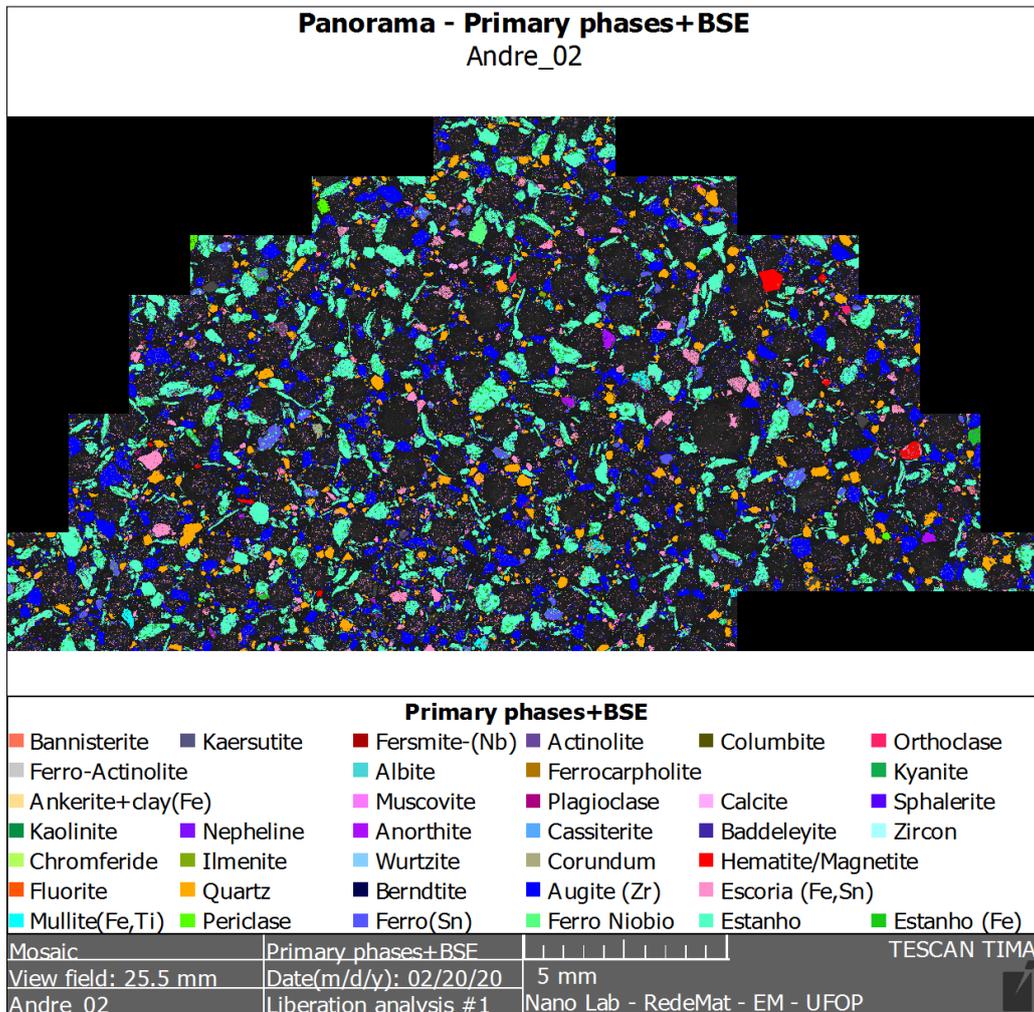
Como ΔG^0 varia em função da temperatura, pôde-se realizar esse tipo de avaliação em diferentes condições de temperaturas. Ainda, foi possível realizar uma análise para cada fonte de ΔG^0 utilizada.

Uma determinação quantitativa da perda de Sn e do efeito da temperatura fica prejudicada pela incerteza sobre os dados termodinâmicos. De acordo com as fontes HSC 4.1, Knacke *et al.* (1977) e Chase (1986), o processo seria exotérmico. Entretanto, Encinas (2015) sugere reação endotérmica, o que justifica a inversão do efeito de temperatura quando a perda de SnO é calculada utilizando-se ΔG^0 dessa fonte. Outra limitação precisa ainda ser apontada: a escassez de dados termodinâmicos para escórias complexas como as deste estudo, com presença de quantidades significativas de ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 e Ta_2O_5 . Apesar disso, o modelo se mostra útil para análise do processo, justificando maior perda de Sn para a escória ao se obter liga de Sn de alta pureza (baixo teor de Fe).

APÊNDICE D – Dados adicionais da análise utilizando o sistema TIMA-MIRA

Na Figura D.1 expõe-se o mapa de fases obtido a partir da amostra Am2, no qual se veem diversas fases também identificadas na amostra Am1:

Figura D.1 – Identificação de fases na amostra Am2.

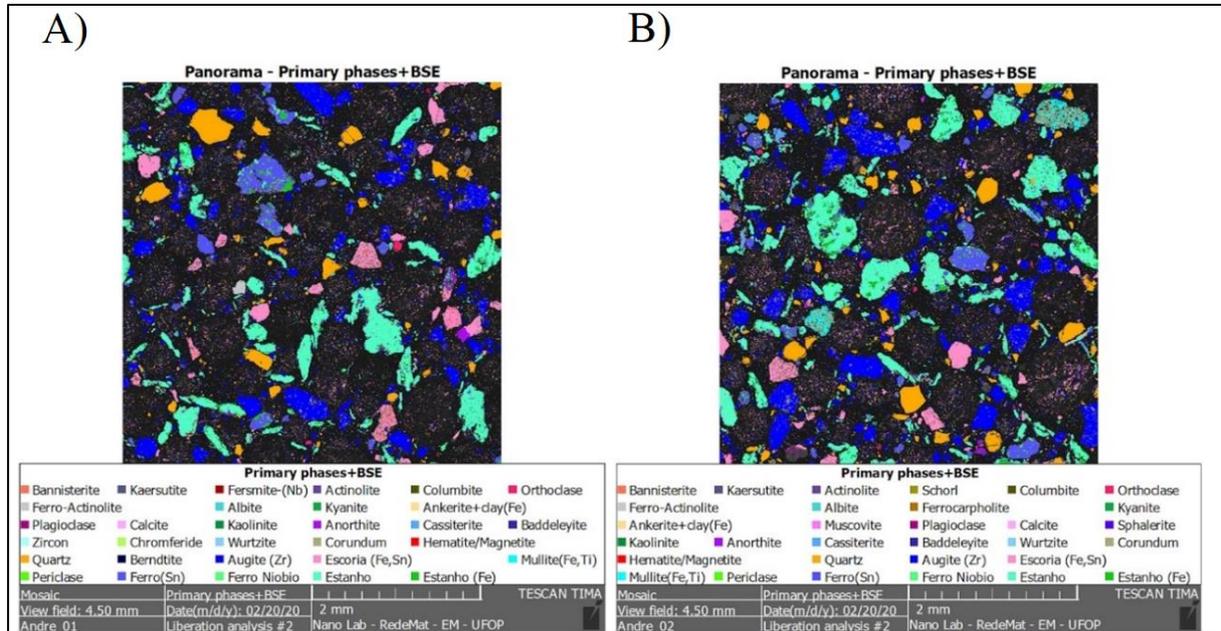


Fonte: o autor.

Em seguida, na Figura D.2 verificam-se imagens com maior aproximação (4,50mm, em comparação com os 25,5 mm). Notam-se diferenças entre o número de fases entre as figuras.

Enquanto na Figura D.1 constam 37 fases, na D.2A e D.2B constam 31 fases em cada. Essas diferenças se devem à aproximação da imagem e da área analisada.

Figura D.2– Visão ampliada do mapa de fases realizado nas amostras (A) Am1 (B) Am2.

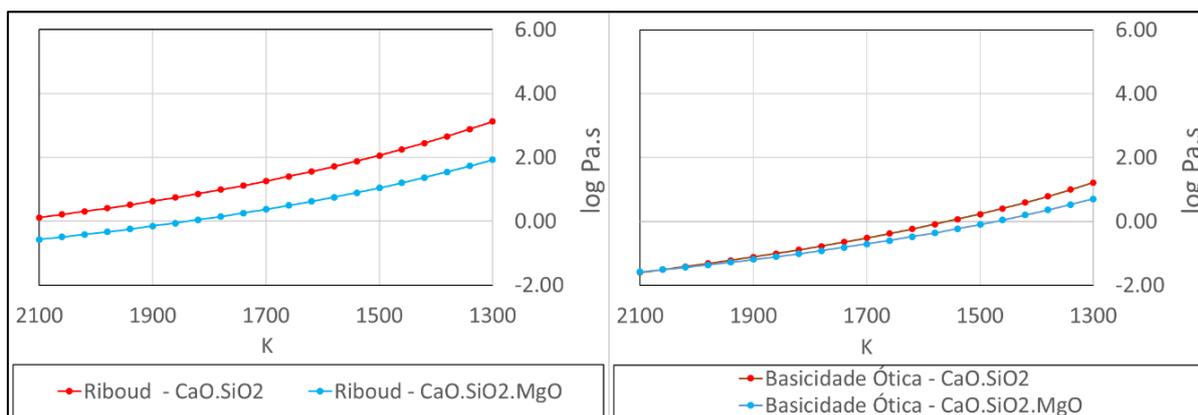


Fonte: o autor.

APÊNDICE E – Resultados adicionais sobre a aplicação dos modelos de viscosidade

Verificou-se diminuição de viscosidade com uso de MgO para todos os modelos e esse fato é exemplificado na Figura E.1, considerando os modelos de Riboud e de basicidade ótica.

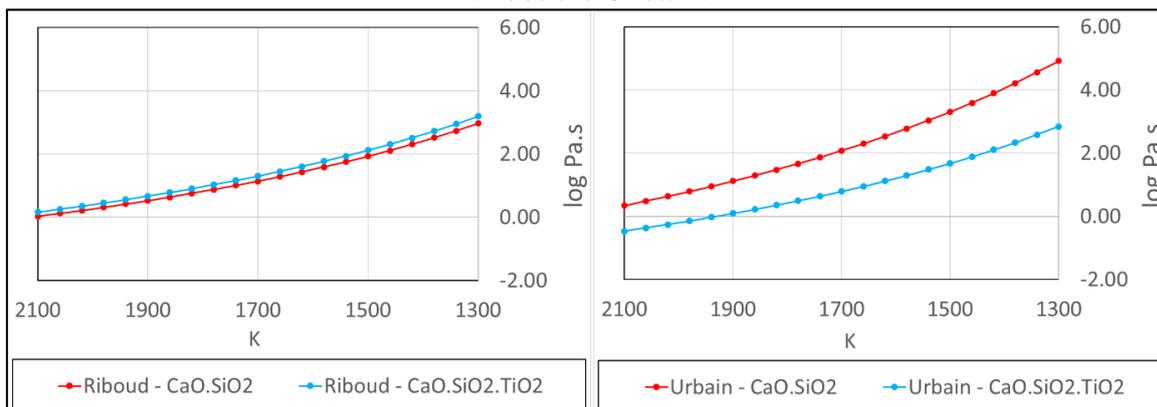
Figura E.1 - Influência de adição de MgO na viscosidade da fase oxidada considerando os modelos de Riboud e basicidade ótica.



Fonte: o autor.

Com relação ao TiO_2 , notou-se um comportamento divergente, similar ao que foi verificado para ZrO_2 . Por exemplo, o modelo de Riboud define TiO_2 como formador de rede, enquanto Urbain o define como modificador de rede, cujo impacto é mostrado na Figura E.2:

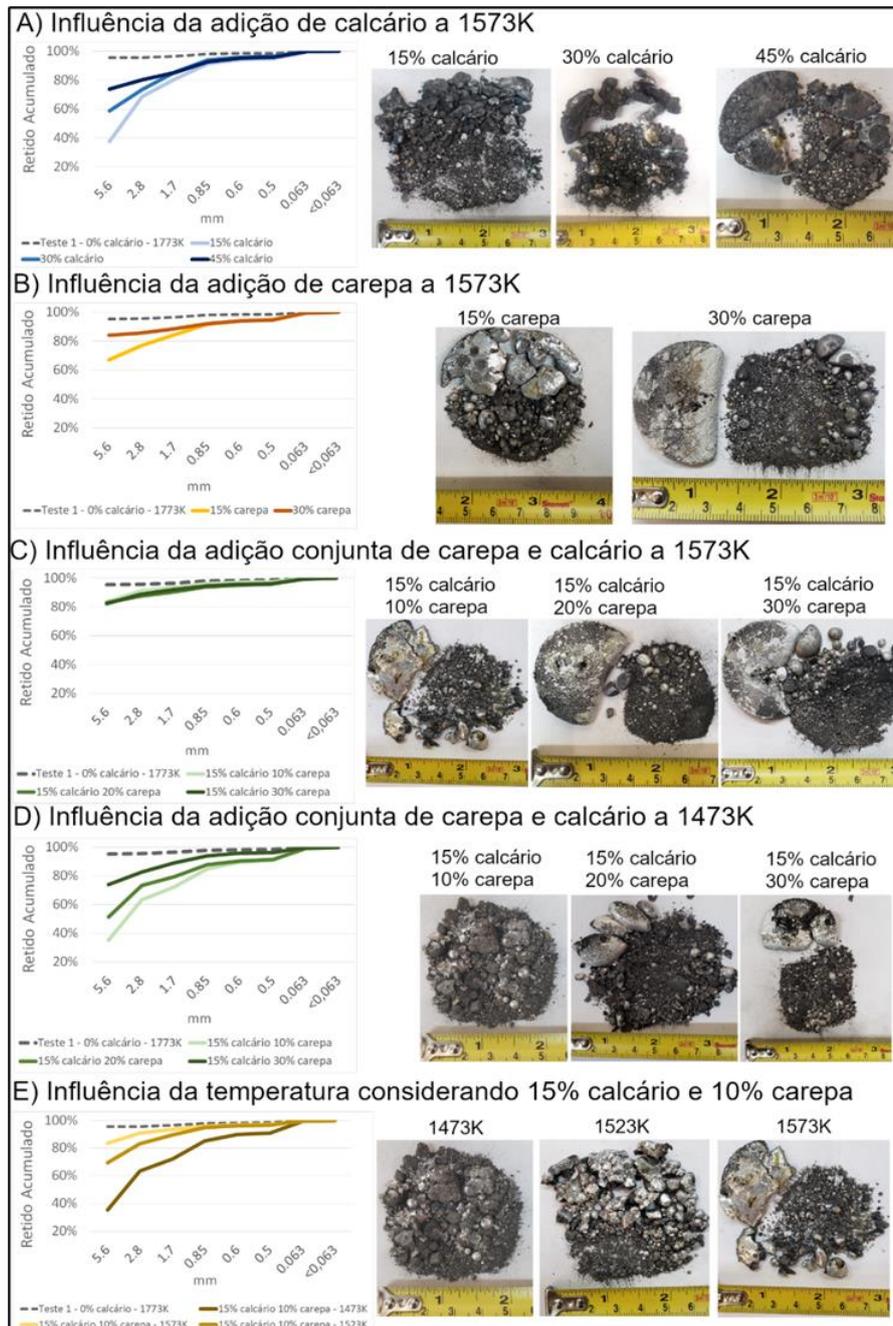
Figura E.2 - Influência de adição de TiO_2 na viscosidade considerando os modelos de Riboud e Urbain.



Fonte: o autor.

APÊNDICE F – Resultados adicionais sobre as estratégias de otimização

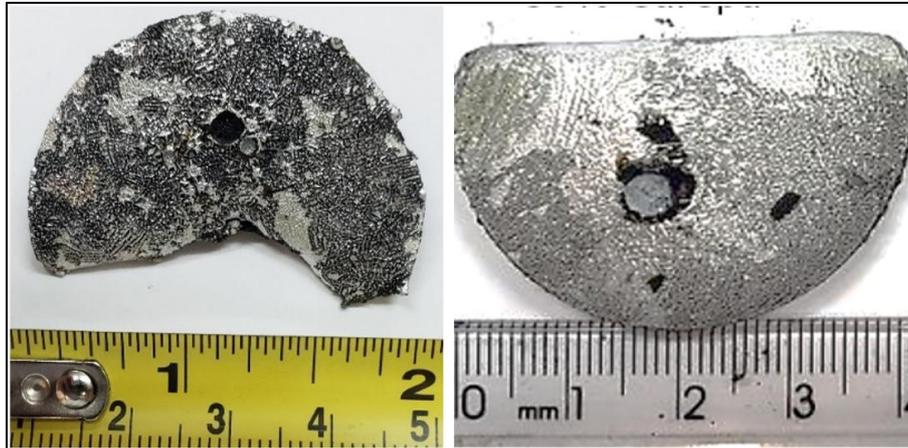
Figura F.1- Compilação da influência de diferentes fatores na coalescência metálica.



Fonte: o autor.

A Figura F.2 ilustra os botões metálicos obtidos nos testes 17A e 18. Nota-se que os botões metálicos são similares aos obtidos nos testes 9-11.

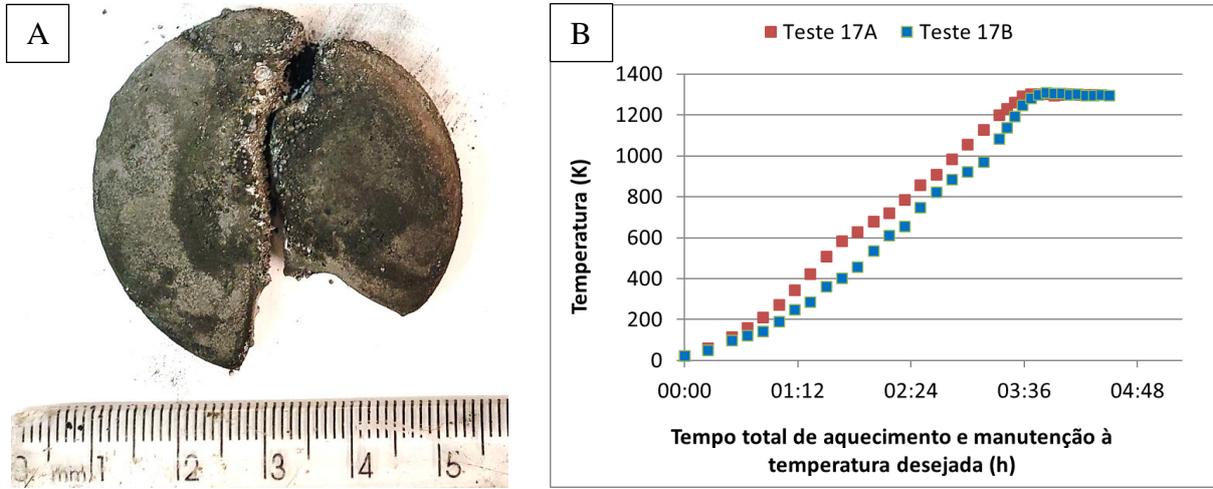
Figura F.2 - Botões metálicos extraídos dos testes 17A e 18 realizados a 1573 K com 15% calcário e 20% de carepa.



Fonte: o autor.

Ressalta-se que um segundo teste com 20% de carepa e 15% de calcário, análogo ao 17A, também foi realizado (17B). Porém, esse gerou um botão maior que os outros testes e, por consequência, um teor de SnO_2 inferior na escória final. Novamente, verificou-se que, em função do desgaste da resistência, houve dificuldade de se manter o aquecimento a taxas constantes, vindo a carga a ficar por maior tempo a temperaturas variando entre 1473-1573 K, o que provavelmente causou essa divergência. Em função disso, esses dados não foram considerados no cálculo do rendimento. Na Figura F.3 expõe-se o botão metálico obtido e o comparativo das curvas de aquecimento entre os testes 17A e 17B:

Figura F.3 - A) Botão metálico obtido no teste 17B B) comparativo das curvas de aquecimento entre testes 17A e 17B.



Fonte: o autor.