

RAFAEL GIUGA BORBA DE MELLO

**Recuperação de estanho metálico a partir de um resíduo de
Fe-Si-Sn**

São Paulo

2022

RAFAEL GIUGA BORBA DE MELLO

**Recuperação de estanho metálico a partir de um resíduo de
Fe-Si-Sn**

Versão Corrigida

Dissertação apresentado à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luís Coleti

Co-orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares
Tenório

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência do seu orientador.

São Paulo, 14 de Outubro de 2022

Assinatura do Autor:

Assinatura do Orientador:

Catálogo-na-publicação

Mello, Rafael Giuga Borba de

Recuperação de estanho metálico a partir de um resíduo de Fe-Si-Sn – versão corr.

-- São Paulo, 2022. 107 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. estanho 2. cabeça-dura 3. recuperação de estanho 4. pirometalurgia
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, minha mãe Sabina, meu pai Antônio e minha irmã Ana, por todo suporte emocional e financeiro ao longo da realização desse mestrado.

Agradeço imensamente ao meu orientador Jorge Luís Coleti por todo o apoio e as inúmeras discussões de como realizar o melhor trabalho possível. E claro, ao professor Jorge Alberto Soares Tenório pela oportunidade.

Agradeço a todos do LAREX por compartilhar esse tempo incrível comigo – Franco, José Helber, Juliana, Rafael Piumatti, Roberta, Jonathan e tantos outros que não foram citados, mas que sempre lembrarei no coração por toda ajuda.

Agradeço ao professor Maurício Bergerman e Juninho, ambos do PMI e que tantas vezes me ajudaram ao longo da caminhada

Obrigado a todos que de alguma forma estiveram presentes nessa conquista

Sorte é o resumo de uma jornada de sangue,
suor, desapontamentos, frustrações,
persistência, experiências, aquisição de novas
habilidades e sucessos.

RESUMO

Durante o processamento da cassiterita (SnO_2) para obtenção de estanho metálico são gerados resíduos que contém estanho. Um desses resíduos consiste em uma liga de ferro e estanho, conhecida como cabeça-dura. O principal método de recuperação de estanho das ligas cabeça-dura é o tratamento de ferro silício, em que se adiciona silício metálico à liga Fe-Sn e o silício se liga preferencialmente ao ferro, liberando o estanho na forma metálica. Ainda assim, parte desse estanho, já na forma metálica, não é totalmente recuperado e são geradas toneladas de resíduo com o metal. No presente trabalho, o resíduo de Fe-Si-Sn foi caracterizado e ensaios de concentração do estanho por separação magnética e rota pirometalúrgica foram avaliados. No processo de separação física, utilizou-se da diferença de comportamento magnético entre as fases constituintes do resíduo para realizar ensaio de separação magnética a úmido sob densidade de fluxo magnético de 750 Gauss. No campo pirometalúrgico, os ensaios de concentração foram realizados a partir do tratamento do resíduo com silício metálico, de acordo com a teoria de liberação de estanho do ferro silício previsto pelo diagrama ternário Fe-Si-Sn a 1350°C. A caracterização mostrou a presença de estanho na forma metálica, carboneto de nióbio (NbC), Fe_3Si , além dos óxidos de ZrO_2 e SiO_2 . Para o ensaio de separação magnética, a análise química mostrou aumento do teor de estanho de 8,8%, antes da separação, para 10,3% na fração não magnética e diminuição para 8,4% na fração magnética. O balanço de massa mostrou a recuperação de 27% da massa de estanho na fração não magnética, cuja massa era de 23,6% da massa inicial. A composição química ainda mostrou aumento de teores de nióbio, zircônio e silício na fração não magnética, correspondendo às fases diamagnéticas e paramagnéticas de NbC, SiO_2 e ZrO_2 . Os ensaios de tratamento com silício foram capazes de recuperar até 37,9% do estanho metálico presente no resíduo. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Calorimetria Exploratória Diferencial mostraram que a liga formada no processo foi enriquecida em silício, como previsto no diagrama ternário Fe-Si-Sn, liberando parte do estanho do material.

Palavras-chave: estanho; cabeça-dura; recuperação de estanho; pirometalurgia

ABSTRACT

During the cassiterite's metallurgical process a few residues containing tin are generated. One of these residues is an iron-tin alloy known as hardhead. The main treatment for the hardhead alloy is called ferrosilicon process in which silicon is added to the alloy. Then, the added silicon bonds preferably with iron, releasing free tin metal. Not all tin can be recovered in this method and a residue containing tin is still being generated. In the present work, a Fe-Si-Sn residue was characterized and magnetic and pirometallurgical tests were performed in order to assess tin recovery. Magnetic testing was used to take advantage of the different magnetic behaviours of the phases. Therefore, a wet magnetic test under 750 Gauss magnetic density was performed. In the metallurgical field several tests were performed through the addition of metallic silicon according to the possibility of recovering tin from a iron-tin-silicon alloy at 1350°C. The characterization demonstrated the presence of metallic tin, niobium carbide, iron-silicon intermetallic, zirconium oxide and silicon oxide. The non-magnetic fraction of the magnetic test showed an increase in tin from 8.8% to 10.3% and a decrease to 8.4% in the magnetic product. The mass balance showed a 27% tin recovery in 23% of the mass in the non-magnetic fraction. The chemical composition demonstrated an increased content of niobium, zirconium and silicon in the non-magnetic product according respectively to the increase of their paramagnetic phases NbC, SiO₂ and ZrO₂. The ferrosilicon treatments were able to recover up to 37.9% of the tin in the metallic form. SEM and DSC analyses were conducted showing a formed alloy enriched in silicon while tin was recovered in the metallic form as predicted in the Fe-Si-Sn ternary diagram.

Key words: tin; hardhead; tin recovery; pirometallurgy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estimativa das aplicações do estanho refinado no mundo em 2018. Adaptado de Pearce (2019).	17
Figura 2 – Série histórica de preços do estanho de maio de 2017 até março de 2022 na <i>London Metal Exchange</i> . Adaptado de London Metal Exchange (2022).....	20
Figura 3 - Distribuição espacial das principais minas de cassiterita no mundo (RODRIGUES, 2017).	23
Figura 4 - Processo clássico de produção do estanho metálico. Adaptado de Encinas (2015) e Grant (2001).....	25
Figura 5 – Efeito da temperatura e da pressão parcial de CO nos equilíbrios de redução para os principais óxidos na metalurgia do estanho (ENCINAS, 2015).	30
Figura 6 - Diagrama de fases Fe-Sn. Adaptado de ASM International (1992).	32
Figura 7 – Relação entre o teor de estanho em diferentes composições de escória em função do teor de ferro no metal a 1300°C. Adaptado de Takeda et al. (1990).	33
Figura 8 – Início e fim da zona de imiscibilidade a 1300°C em função da fração molar de estanho. Adaptado de Takeda et al. (1990).	33
Figura 9 – Recuperação do estanho da escória na segunda etapa de redução, a 1400°C, em função do teor de carbono adicionado; composição da escória: 22% Fe, 15% Sn. Adaptado de Encinas (2015).	34
Figura 10 – Diagrama ternário Fe-Si-Sn. Adaptado de Koike e Tozawa (1984).....	37
Figura 11 – Metodologia das etapas realizadas no estudo do resíduo de Fe-Si-Sn.	43
Figura 12 – Sequência de britagem/moagem realizada para obter a granulometria adequada para a caracterização.....	44
Figura 13 - Partículas do resíduo de Fe-Si-Sn embutidas para análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.	48
Figura 14 – Metodologia da moagem a úmido do resíduo de Fe-Si-Sn para ensaio de separação magnética.	49

Figura 15 - Procedimento esquemático do ensaio de separação magnética para concentração do estanho	50
Figura 16 - Diagrama ternário Fe-Si-Sn a 1350°C. (Adaptado de Koike e Tozawa, 1984)	51
Figura 17 - Diagrama ternário Fe-Si-Sn a 1350°C contendo a linha de amarração referente ao ponto de melhor separação de dois líquidos.....	52
Figura 18 – Fluxograma da sequência de etapas dos ensaios pirometalúrgicos realizados para as amostras da liga de ferro e estanho.....	54
Figura 19 - a) Dimensões do cadinho de alumina; b) Forno de resistência utilizado para os ensaios de tratamento ferro silício do resíduo; c) Esquematização do modo de agitação do banho metálico.....	55
Figura 20 - Nomenclatura dos ensaios do tratamento ferro silício.	55
Figura 21 - Curva granulométrica do resíduo Fe-Si-Sn para os ensaios de tratamento ferro silício.....	56
Figura 22 - Esquematização do modo de adição do silício metálico e do fundente à carga dentro do forno.	57
Figura 23 – a) Forno de indução utilizado para os ensaios no IPT; b) Solidificação do ensaio IPT-CAF ₂ em lingoteira; c) Vazamento da carga do ensaio IPT-CAF ₂	61
Figura 24 - Diagrama esquemático do modo de obtenção de estanho metálico do material solidificado após os ensaios do tratamento com silício	62
Figura 25 - Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura mostrando uma partícula contendo silício, zircônio e oxigênio, resistente ao procedimento de digestão do resíduo de Fe-Si-Sn.....	64
Figura 26 - Espectro EDS de uma partícula de silício, zircônio e oxigênio resistente ao procedimento de digestão do resíduo de Fe-Si-Sn.	65
Figura 27 – Espectro de difração de raios X do resíduo da digestão da amostra de Fe-Si-Sn.	66
Figura 28 – Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura e o respectivo espectro EDS do resíduo da digestão em chapa da amostra de Fe-Si-Sn. Análise de área.	67

Figura 29 – Espectro de difração de raios X do resíduo de Fe-Si-Sn.	68
Figura 30 – Análise de DSC do resíduo de Fe-Si-Sn mostrando o início e o fim do pico endotérmico e a temperatura de fusão relacionada ao processo de fusão do estanho metálico.	69
Figura 31 – Embutimento de diferentes partículas do resíduo de Fe-Si-Sn analisado.	70
Figura 32 – Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura de área de uma partícula de estanho do resíduo selecionada para embutimento metalográfico e o respectivo espectro de EDS.	70
Figura 33 – Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura mostrando a presença de uma matriz de ferro silício com partículas de carboneto de nióbio e estanho.	71
Figura 34 – Espectros de EDS dos pontos 1, 2 e 3 presentes no resíduo de Fe-Si-Sn, identificados na imagem de MEV mostrada na Figura 33.	72
Figura 35 - Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura pontual de uma partícula de escória do resíduo selecionada para embutimento metalográfico e o respectivo espectro de EDS.	73
Figura 36 – Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura mostrando uma das dez imagens realizadas para estimativa do tamanho médio das partículas de estanho no resíduo de Fe-Si-Sn.	74
Figura 37 – Comparação do padrão de difração de raios X do resíduo de Fe-Si-Sn antes da separação magnética e depois.	77
Figura 38 – Vista superior do bloco de resíduo solidificado e a respectiva camada de escória formada durante o ensaio E0,5C-10CAF2 do tratamento do resíduo de Fe-Si-Sn com silício.	79
Figura 39 – a) Visão da parte inferior do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10CAF2 antes do reaquecimento em mufla; b) Visão da parte inferior do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10CAF2 após reaquecimento em mufla e recuperação do estanho; ..	80
Figura 40 – Massa de estanho recuperada após reaquecimento do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10CAF2	80

Figura 41 – Corte de regiões do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10CAF2 para análises de MEV-EDS e DRX.	81
Figura 42 – Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10CAF2 com o respectivo espectro de EDS da área e dos pontos 1 e 2 demarcados, mostrando a presença de duas fases de ferro e silício.	82
Figura 43 – a) Visão lateral do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10NA2CO3 mostrando a fase de escória e a fase de ferro silício solidificada; b) Visão inferior do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10NA2CO3.	83
Figura 44 – a) Visão da parte inferior do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10NA2CO3 após reaquecimento em mufla e recuperação do estanho; b) Massa de estanho recuperada no ensaio E0,5C-10NA2CO3	84
Figura 45 – Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10NA2CO3 com o respectivo espectro de EDS da área e dos pontos 1 e 2 demarcados, mostrando a presença de duas fases de ferro e silício.	85
Figura 46 – Variação da recuperação de estanho metálico em função da massa de silício metálico adicionada aos ensaios de tratamento do resíduo Fe-Si-Sn.....	87
Figura 47 – Comparação do diagrama ternário Fe-Si-Sn calculado por Koike e Tozawa (1984) e os resultados obtidos no estudo.	88
Figura 48 – Visão superior e inferior do bloco solidificado do ensaio Si-0	89
Figura 49 - Visão superior e inferior do bloco solidificado do ensaio Si45-20Na ₂ CO ₃ mostrando a fase de escória e estanho metálico.	90
Figura 50 – Vista lateral e superior, após retirada da escória, do bloco solidificado do ensaio Si45-20Na ₂ CO ₃	91
Figura 51 - Vista de perfil e inferior do bloco solidificado do ensaio Si80-6CaF ₂ mostrando a falta de fusão total do resíduo e também algumas partículas de estanho metálico.	92
Figura 52 – Comparação da vista inferior dos ensaios Si65-900 e Si65-1150 mostrando a diferença entre o perfil obtido.	94

Figura 53 - Corte transversal do bloco solidificado do ensaio IPT-MIX.	95
Figura 54 - Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura do bloco solidificado do ensaio IPT-MIX com o respectivo espectro de EDS da área e dos pontos 1 e 2 demarcados, mostrando a presença de duas fases de ferro e silício.....	96
Figura 55 – Proposta de rota tecnológica para recuperação do estanho contido na amostra de resíduo de ferro silício.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção mundial e total de reservas dos países produtores de estanho	19
Tabela 2 – Cotação média anual do estanho na London Metal Exchange de 2015 até 2019.....	21
Tabela 3 – Norma ASTM B 339 12 referente aos teores máximos de elementos em função da grade de comercialização do estanho refinado.....	26
Tabela 4 – Faixa de teor de estanho contido nos resíduos gerados no processo de extração do estanho	36
Tabela 5 – Composição de cinco amostras do resíduo de Fe-Si-Sn.....	39
Tabela 6 – Composição da escória inicial e dos produtos finais do tratamento Fe-Si-Sn	39
Tabela 7 – Parâmetros de digestão em micro-ondas do resíduo de Fe-Si-Sn para os procedimentos de 1 a 3.	45
Tabela 8 – Parâmetros de digestão em micro-ondas do resíduo de Fe-Si-Sn para os procedimentos de 4 a 5	45
Tabela 9 – Parâmetros da primeira etapa de digestão em micro-ondas do resíduo de Fe-Si-Sn para os procedimentos de 6 a 9.	46
Tabela 10 – Parâmetros da segunda etapa de digestão em micro-ondas do resíduo de Fe-Si-Sn para os procedimentos de 6 a 9	46
Tabela 11 – Procedimentos de digestão em chapa do resíduo de Fe-Si-Sn.	47
Tabela 12 - Parâmetros dos cinco ensaios exploratórios de tratamento ferro silício do resíduo Fe-Si-Sn.....	56
Tabela 13 – Parâmetros dos ensaios de tratamento ferro silício para avaliação da massa de silício metálico adicionada.....	58
Tabela 14 – Parâmetros dos ensaios de tratamento ferro silício para avaliação da adição de CaF ₂ e Na ₂ CO ₃	58

Tabela 15 - Parâmetros dos ensaios de tratamento ferro silício para avaliação da temperatura de retirada do cadinho de dentro do forno.....	59
Tabela 16 – Parâmetros dos ensaios realizados em forno de indução no IPT.	60
Tabela 17 – Percentual de digestão do resíduo de Fe-Si-Sn nos ensaios realizados no digestor micro-ondas.	63
Tabela 18 - Composição química do resíduo de Fe-Si-Sn.....	64
Tabela 19 – Composição química dos elementos do resíduo inicial e dos produtos da separação magnética.....	75
Tabela 20 – Balanço de massa do estanho após ensaio em separação magnética.	76
Tabela 21 – Teor de recuperação do estanho metálico para os ensaios de tratamento do resíduo de Fe-Si-Sn com silício metálico.....	78
Tabela 22 – Composição química obtida por EDS das fases de ferro silício do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10CAF2.	82
Tabela 23 - Composição química obtida por EDS das fases de ferro silício do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10NA2CO3	86
Tabela 24 - Recuperação de estanho metálico em função da adição de CaF ₂ ou Na ₂ CO ₃	93
Tabela 25 - Recuperação de estanho metálico em função da temperatura de retirada do cadinho do forno.	94
Tabela 26 - Teor de recuperação do estanho metálico para os ensaios de tratamento do resíduo de Fe-Si-Sn com silício metálico em forno de resistência.....	95
Tabela 27 - Composição química obtida por EDS das fases de ferro silício do bloco solidificado do ensaio IPT-MIX.....	97

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Características e aplicações	16
2.2 Produção mineral brasileira e no mundo.....	18
2.3 Reservas de estanho no Brasil e no mundo.....	21
2.4 Processo de produção do estanho metálico.....	23
2.5. Considerações sobre a termodinâmica da redução	27
2.5.1 Primeira etapa de redução.....	28
2.5.2 Segunda etapa de redução	30
2.6. Formação das ligas cabeça-dura	31
2.7. Geração de resíduos	36
2.7.1 Processos de tratamento da cabeça-dura.....	36
2.7.2 Tratamento com ferro silício	37
2.8. Aprisionamento de metal em resíduos	40
2.8.1 Esgotamento dos resíduos contendo estanho via separação magnética.....	41
3. OBJETIVO	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Ensaios de caracterização	44
4.1.1 Digestão em micro-ondas e análise por ICP-OES	44
4.1.2 Digestão em chapa de aquecimento.....	46
4.1.3 Difractometria de raios X (DRX)	47
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS).....	47
4.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial	48

4.2 Separação magnética	49
4.2.1 Moagem	49
4.2.2 Ensaio de separação magnética sob campo de 750 Gauss	49
4.3 Aspectos teóricos e práticos do tratamento com silício do resíduo Fe-Si-Sn.....	50
4.3.1 Tratamento ferro silício em forno de resistência elétrica com solidificação da carga no cadinho	53
4.3.2 Tratamento de ferro silício em forno de indução	59
4.3.3 Eficácia do processo pela quantificação de estanho metálico recuperado	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 Composição química do resíduo.....	63
5.2 Fases minerais presentes	67
5.3 Determinação de estanho por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	68
5.4 Morfologia e composição química das partículas do resíduo por MEV-EDS	69
5.5 Estimativa do tamanho médio das partículas de estanho na liga de ferro e silício.....	73
5.6 Separação magnética	74
5.6.1 Análise química e balanço de massa do estanho	74
5.6.2 Difractometria de raios X dos produtos da separação magnética	76
5.7 Resultados do ensaio de tratamento ferro silício em forno de resistência	77
5.7.1 Ensaio exploratório	77
5.7.2 Variação do teor de silício	86
5.7.3 Variação da massa e do tipo de fundente	93

5.7.4 Variação da temperatura de retirada do cadinho do forno	93
5.8 Resultados do ensaio de tratamento ferro silício em forno de indução	95
5.8.1 Ensaio IPT-MIX.....	95
5.9 ROTA PROPOSTA.....	98
6. CONCLUSÕES.....	99
REFERÊNCIAS.....	101

1. INTRODUÇÃO

O Brasil foi o quinto maior produtor mundial de estanho refinado em 2020 com 16.900 toneladas produzidas e o quarto maior detentor das reservas conhecidas com 420.000 toneladas disponíveis (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2021).

Diante da importância brasileira na cadeia produtiva do metal, há uma busca constante das indústrias estaníferas nacionais de aperfeiçoar seus processos metalúrgicos, diminuindo a perda de estanho ao longo do processo ou então recuperando-o nos resíduos gerados. Dentre os principais resíduos gerados no processamento clássico do minério de estanho (SnO_2), destacam-se a escória, pós, borras e uma liga de ferro e estanho conhecida como “cabeça-dura” (ENCINAS, 2015).

A escória de estanho é conhecida por ser uma importante fonte secundária de nióbio e tântalo e tentativas de extração desses elementos são documentadas por Allain et al. (2019). Entretanto, pouca atenção é dada para o tratamento das ligas de Fe-Sn, mesmo estas apresentando de 50% até 80% de estanho na composição. Nas práticas industriais, é comum o reprocessamento da liga na etapa de redução, principalmente pela dificuldade de separar o estanho do ferro para sua recuperação. Estudos com rotas hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas foram publicados por Bunnakkha e Jarupisitthorn (2012) e Wilson e Sullivan (1961), respectivamente, buscando recuperar o estanho da cabeça-dura.

De acordo com Wright (1982) também é possível recuperar o estanho da liga Fe-Sn a partir do tratamento pirometalúrgico com adição de silício metálico ou de uma liga de Fe-Si. Neste método, de acordo com o diagrama ternário Fe-Si-Sn a 1350°C , o estanho apresenta baixa solubilidade em uma liga de ferro silício contendo 25% de silício e, portanto, é separado na forma metálica.

Diante disso, o presente estudo tem o objetivo de apresentar a caracterização física e química de um resíduo de Fe-Si-Sn e mostrar possíveis métodos de recuperação do estanho contido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características e aplicações

O estanho (Sn) é um metal de número atômico 50 e peso atômico 118,69. É o 49º metal mais abundante da crosta terrestre com uma baixa concentração de aproximadamente 2,3ppm. Apresenta coloração prateada, é denso ($7,29\text{g/cm}^3$), maleável, apresenta baixo ponto de fusão, 232°C , e forma ligas com praticamente todos os outros metais. Seu ponto de ebulição é de 2602°C , de modo que o estanho tem uma das maiores faixas de temperatura no estado líquido (WRIGHT, 1982).

É quimicamente inerte na forma metálica e na maioria dos seus compostos (exceção de alguns orgânoestânicos) e devido ao seu efeito anti-corrosivo quando ligado ao ferro, já foi muito utilizado no armazenamento de alimentos. O estanho existe sob duas formas: β -Sn (forma metálica ou estanho branco) que é estável à temperatura ambiente e α -Sn (forma não metálica ou estanho cinza) que é estável abaixo de $13,2^\circ\text{C}$. O estanho alfa é frágil e não apresenta nenhuma propriedade mecânica significativa, de forma que esta indesejável transição de estrutura cristalina é conhecida como “peste do estanho”. Devido a esta transição, o estanho é usado quase em sua totalidade na forma de ligas (KAMILLI; KIMBALL; JR, 2017; LIMA, 2019).

De acordo com a estimativa de Pearce (2019), as principais aplicações do estanho refinado no mundo, em 2018, foram em soldas, produtos químicos e na folha-de-flandres, conforme pode ser visto na Figura 1.

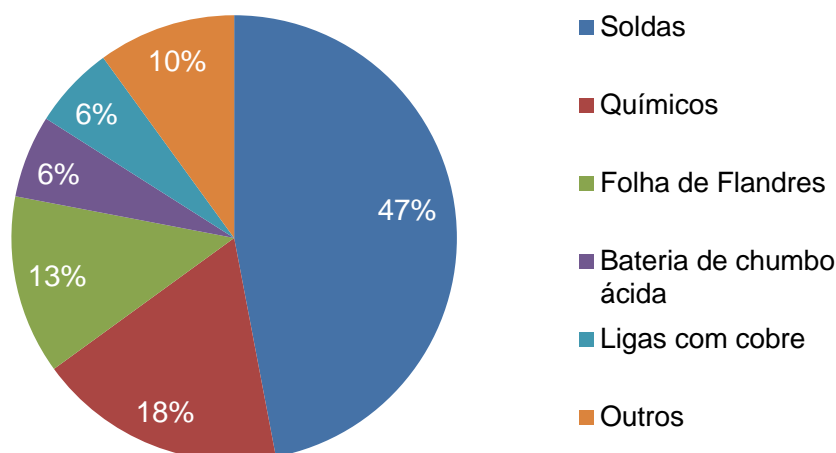


Figura 1 – Estimativa das aplicações do estanho refinado no mundo em 2018.
Adaptado de Pearce (2019).

Uma breve explicação das principais aplicações é dada a seguir (GAVER, 2000; HABASHI, 2013; JABLONSKA et al., 2019):

- Folha de flandres: Revestimento do aço laminado por uma película de estanho, conferindo propriedades anticorrosivas, afinidade à soldagem, boa aparência, além da ausência de toxicidade inerente ao estanho. Muito utilizado na indústria alimentícia para armazenamento de alimentos.
- Ligas com cobre (bronze): Bronzes são ligas de cobre com estanho e outros elementos não metálicos como fósforo e silício. Foi uma das primeiras ligas confeccionadas pelo homem, pois conferem ótimas propriedades físicas e mecânicas, tais como dureza, boa plasticidade, resistência à fadiga e resistência à corrosão, além da coloração agradável. Atualmente as ligas fabricadas contêm de 1 – 9% de Sn e são usadas para diversas aplicações com os requerimentos citados.
- Soldas: Aproveita-se o baixo ponto de fusão do estanho e sua facilidade em formar ligas com outros metais para sua utilização em soldas, principalmente junto ao chumbo, com larga aplicação na indústria automobilística e eletroeletrônica. As soldas estanho-chumbo são, de longe, as mais utilizadas para baixas temperaturas.

- Químicos: Compostos orgânicos contendo estanho, muito utilizados na indústria de plásticos como estabilizantes do PVC ou como catalisadores.

Ainda segundo Pearce (2019), a tendência é que o declínio do uso da folha-de-flandres continue ao longo dos próximos anos, devido à procura do mercado por materiais mais baratos. Por outro lado, os setores de químicos e de soldas são responsáveis por consumirem uma fatia cada vez maior de estanho refinado. Além disso, acredita-se que o consumo de estanho ganhará novos mercados com o desenvolvimento dos veículos elétricos e das comunicações a base de 5G.

2.2 Produção mineral brasileira e no mundo

De acordo com o relatório publicado pela Agência Nacional de Mineração (2022) as substâncias metálicas foram responsáveis por 80% da produção mineral comercializada pelo Brasil em 2020. Deste montante, o estanho é responsável por 0,54% do valor total.

O número parece discreto, uma vez que compete com a participação de elementos como o ferro e cobre, com 73,9% e 7,2% respectivamente. Entretanto, ao se analisar o cenário global, a importância da indústria estanífera brasileira se revela muito maior. Dados da United States Geological Survey (2022) mostram o Brasil como quinto maior produtor mundial de estanho em 2020 com 16.900 toneladas produzidas e o quarto maior detentor das reservas conhecidas com 420.000 toneladas.

A distribuição da produção e o total de reservas no mundo podem ser vistas na Tabela 1. Vale ressaltar que os valores percentuais são relativos e mudam ano após ano, dependendo da produção de cada país, de novas reservas encontradas e dos dados governamentais disponíveis. Como exemplo, em 2018, o Brasil era considerado o quinto maior produtor mundial e era creditado ao país o total aproximado de 15% das reservas mundiais (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2020).

Tabela 1 – Produção mundial e total de reservas dos países produtores de estanho.
Adaptado de United States Geological Survey (2021).

Países	Produção (t)		Reservas (t)
	2019	2020 (estimativa)	2019
Austrália	7.740	6.800	430.000
Bolívia	17.000	15.000	400.000
Brasil	14.000	13.000	420.000
Burma	42.000	33.000	100.000
China	84.500	81.000	1.100.000
Congo	12.200	17.000	160.000
Indonésia	77.500	66.000	800.000
Laos	1.400	1.200	ND*
Malásia	3.610	3.300	150.000
Nigéria	5.800	6.000	ND*
Peru	19.900	18.000	140.000
Rússia	1.800	2.500	280.000
Ruanda	2.300	1.200	ND*
Vietnã	5.500	4.900	11.000
Outros países	549	400	350.000
Total mundial	296.000	270.000	4.300.000

*Dados não disponíveis

O estanho é uma *commodity* e seu preço é regulado pela oferta e demanda mundial. Assim, o mercado de *commodities* pode ser altamente volátil, demonstrado em ciclos históricos de valorizações e quedas. Os dois ciclos de investimentos no Brasil até 2010 aconteceram de 1975 até 1985, decorrente em grande parte à descoberta das minas de classe internacional de Pitinga e de Bom Retiro e de 2004 até 2008, decorrente da expansão econômica da China e da retomada do crescimento global da economia (RODRIGUES, 2017).

O presente trabalho começou a ser desenvolvido a partir da segunda metade de 2019, em um momento no qual o preço do estanho era cotado próximo a 20.000\$/t. Com o desenrolar da pandemia de covid-19 até o momento de aquisição de dados do valor do estanho atual (Figura 2), a tonelada de estanho quase dobrou de valor, sendo

cotado aproximadamente a 35.000\$/t e com um pico de mais de 50.000\$/t no início do ano de 2022. A série histórica de preços do estanho na *LME* de 2017 até 2022 pode ser visualizada na Figura 2.

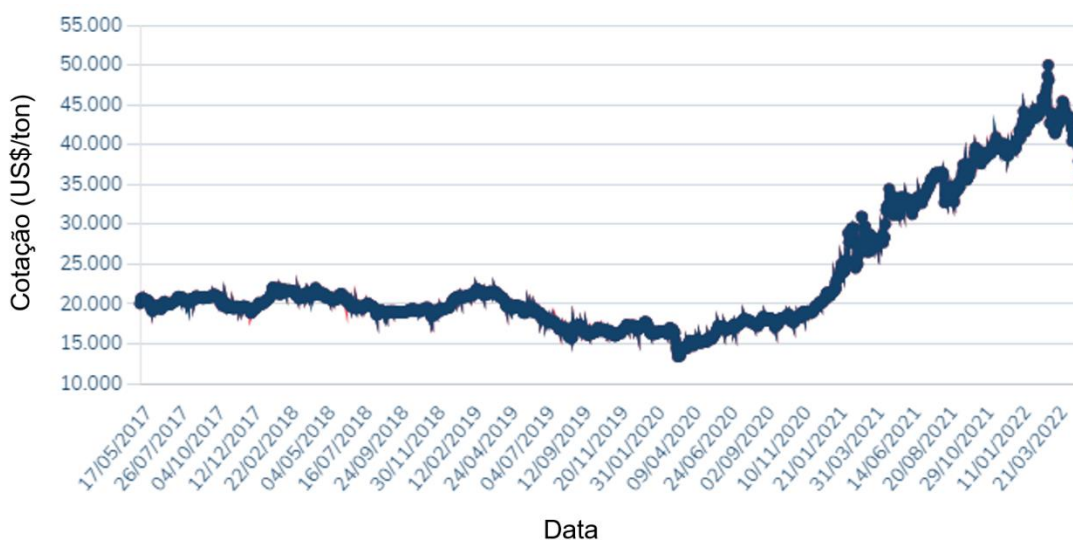


Figura 2 – Série histórica de preços do estanho de maio de 2017 até março de 2022 na *London Metal Exchange*. Adaptado de London Metal Exchange (2022).

Por conta do alto valor unitário do estanho a partir da segunda metade da década passada, ao redor de 18.000\$/t, conforme pode ser verificado na Tabela 2, investimentos massivos foram realizados nas grandes produtoras estaníferas nacionais (Mineração Taboca e Estanho de Rondônia S.A) e em cooperativas locais, incentivando o aumento da produção e da competitividade da indústria brasileira. (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2018, 2019; DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2018)

Tabela 2 – Cotação média anual do estanho na *London Metal Exchange* de 2015 até 2019 (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2018; AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO 2019; UNITEDSTATES GEOLOGICAL SURVEY 2018; UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2020)

Cotação média anual (US\$/t)				
2015	2016	2017 ^(a)	2018 ^(b)	2019 ^(c)
16.070,16	18.029,38	20.044,44	20.511,11	18.666,67

(a): Dados dos 8 primeiros meses de 2017, sujeito a pequenas variações devido à conversão de unidade.

(b): Dados dos 10 primeiros meses de 2018, sujeito a pequenas variações devido à conversão de unidade.

(c): Dados dos 9 primeiros meses de 2019, sujeito a pequenas variações devido à conversão de unidade.

2.3 Reservas de estanho no Brasil e no mundo

De acordo com Grant (2001) e Wright (1982), existem pelo menos 50 tipos de minerais contendo estanho entre óxidos, hidróxidos, silicatos e estanatos. Dentre todos, considera-se somente a extração da cassiterita (SnO_2) economicamente viável.

A cassiterita é um mineral de estrutura cristalina tetragonal, é frágil, dura (6-7 na escala Moss) e apresenta densidade entre 6,98 – 7,01g/cm³. Pode ser encontrada em diversas cores na natureza: preto, amarronzado, vermelho, amarelo, cinza e branco. Apresenta um brilho adiantado característico. (Handbook Of Mineralogy, 2010)

Os depósitos de cassiterita ocorrem em dois tipos de formações geológicas:

- Rochas ígneas primárias, quase em sua totalidade na forma de veios graníticos;
- Rochas sedimentares secundárias (*placers*) formadas a partir da acumulação residual das rochas primárias, decorrente da resistência ao intemperismo dos minerais contendo estanho.

Como a cassiterita está intimamente ligada à mineralização de rochas graníticas, encontra-se associada principalmente com minerais de quartzo, turmalina, fluorita, muscovita, topázio e wolframita (HANDBOOK OF MINERALOGY, 2020; KAMILLI; KIMBALL; JR, 2017).

Os tipos de técnicas empregadas para lavra e mineração do minério variam a partir do tipo de ocorrência geológica. No beneficiamento da cassiterita faz-se proveito da sua alta densidade específica quando comparada aos minerais mais leves presentes na ganga mineral (FALCON, 1982).

As plantas de beneficiamento de cassiterita geralmente consistem em um circuito de unidades de separação gravítica (jigues, espirais concentradoras, mesas vibratórias) seguidas de células de flotação. De modo geral, a cassiterita de depósitos aluvionares/placers é mais fácil de ser beneficiada, pois seu grau de liberação é mais grosseiro e por isso, gasta-se menos com operações de cominuição. Estima-se que os depósitos secundários aluvionares são responsáveis por 70-80% das reservas mundiais de estanho e 70% da produção (ANGADI ET AL., 2015; FALCON, 1982).

No Brasil há os dois tipos de ocorrências, primárias e secundárias, ao longo do território nacional. Os principais depósitos brasileiros estão localizados no Amazonas (Mina do Pitinga) e em Rondônia (Minas de Santa Bárbara, Massangana, Cachoeirinha e de Bom Futuro). Historicamente, a maior parte da mineração foi realizada a partir de depósitos aluvionares secundários. Entretanto, no maior campo lavrável do Brasil, localizado na Mina do Pitinga, foi descoberta, em 2006, a possibilidade de substituição e extração a partir da rocha primária, dando origem ao “Projeto Rocha-Sã do Pitinga”, que sugeria uma disponibilidade primária regional de mais de 2 Mt de Sn-contido, o que poderia assegurar a vida útil das minas e a demanda doméstica em mais de uma década (RODRIGUES, 2017).

A Figura 3 apresenta a distribuição espacial das principais minas de cassiterita no mundo.



Figura 3 - Distribuição espacial das principais minas de cassiterita no mundo (RODRIGUES, 2017).

A Mina de Pitinga, no Amazonas, e as minas de Santa Bárbara, Massangana, Cachoeirinha e de Bom Futuro na província estanífera de Rondônia são os principais depósitos de estanho no Brasil e juntas, somam 88% da produção. O tipo de depósito geológico associado à região da Mina de Pitinga é considerado muito raro e conta com a mineralização de Sn, (Nb, Ta), F, Zr, Li, U, Th e terras raras, sendo uma mina polimetálica de classe mundial. (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2018; LIMA, 2019)

2.4 Processo de produção do estanho metálico

A rota comercial de extração do estanho a partir da cassiterita, SnO_2 , é um processo pirometalúrgico efetuado a temperaturas acima de 1100°C , que consiste em realizar a redução do óxido para obtenção do estanho metálico. Para isto geralmente são utilizados fornos revérberos, elétricos ou tecnologia Ausmelt (WRIGHT, 1982; ZULHAN; RYANTA, 2018).

A reação geral é descrita pela Equação (1). É bem estabelecido que o verdadeiro redutor seja o monóxido de carbono, formado a partir da reação de

Boudouard na Equação (2). A reação de redução da cassiterita é mais rápida que a taxa de formação de CO, de modo que a reação de Boudouard é a controladora do processo (PADILLA; SOHN, 1979; WRIGHT, 1982).



O principal desafio da metalurgia do estanho é sua afinidade pelo ferro. Ferro e estanho apresentam comportamentos semelhantes durante a redução e sempre haverá uma parcela de ferro reduzido junto ao estanho, de modo que se torna impraticável uma completa separação dos dois metais em apenas uma etapa (DAVEY; FLOSSBACH, 1972; ENCINAS, 2015).

No processo convencional a redução é conduzida em duas etapas. Na primeira, o concentrado de cassiterita, proveniente da etapa prévia de beneficiamento, é misturado com coque ou carvão, escorificantes e fontes de estanho de recirculação no processo (pós, borras e ligas) e é levado ao forno em uma atmosfera redutora entre temperaturas de 1150° - 1300°C. O objetivo é obter estanho bruto, para posterior refino, com baixo teor de ferro (<2%) ao custo de uma escória rica em estanho. O teor de estanho no concentrado que entra no forno de redução pode variar, sendo mencionados teores de baixo, médio e alto grau, contendo de 20 até 72% de estanho (BALDOCK; GLININ, 2014; ENCINAS, 2015; MACKEY, 1981; STOLTZ, 1976; WRIGHT, 1982).

A primeira escória contendo entre 10 – 25% de Sn é submetida a uma condição “mais redutora” a temperaturas de 1400°C ou superiores. O produto desta segunda redução é uma escória pobre com geralmente menos de 1% de estanho e uma liga de Fe-Sn chamada de “cabeça-dura” contendo teores acima de 20% ferro. A cabeça-dura sempre foi um problema na metalurgia do estanho, pois não apresenta propriedades mecânicas a ponto de agregar valor econômico, de modo que é prática comum sua recirculação na primeira etapa de redução, sendo aproveitada como redutor do estanho. A recirculação, entretanto, leva a um maior consumo de energia

e afeta a capacidade de redução do forno (BUNNAKHA; JARUPISITTHORN, 2012; ENCINAS, 2015).

A escória pobre, com teor de estanho abaixo de 2%, ainda pode ser submetida a uma terceira redução ou ao processo de volatilização por enxofre (fumagem), geralmente feito a partir da pirita, para recuperação do teor final de estanho. A fumagem da escória por enxofre consiste na volatilização do estanho na forma de $\text{SnS}_{(g)}$ e o método pode ser utilizado para substituir a segunda fusão redutora, pois permite escapar da restrição do equilíbrio entre ferro e estanho, aumentando a recuperação deste último ao longo da produção (DAVEY; FLOSSBACH, 1972; MACKEY, 1981; SU et al., 2017; ZULHAN; RYANTA, 2018).

O clássico processamento do concentrado de cassiterita pode ser visto na Figura 4. Fluxogramas contendo variações desse processo são descritos por Wright (1982), Mackey (1981), Davey e Flossbach (1972) e Encinas (2015)

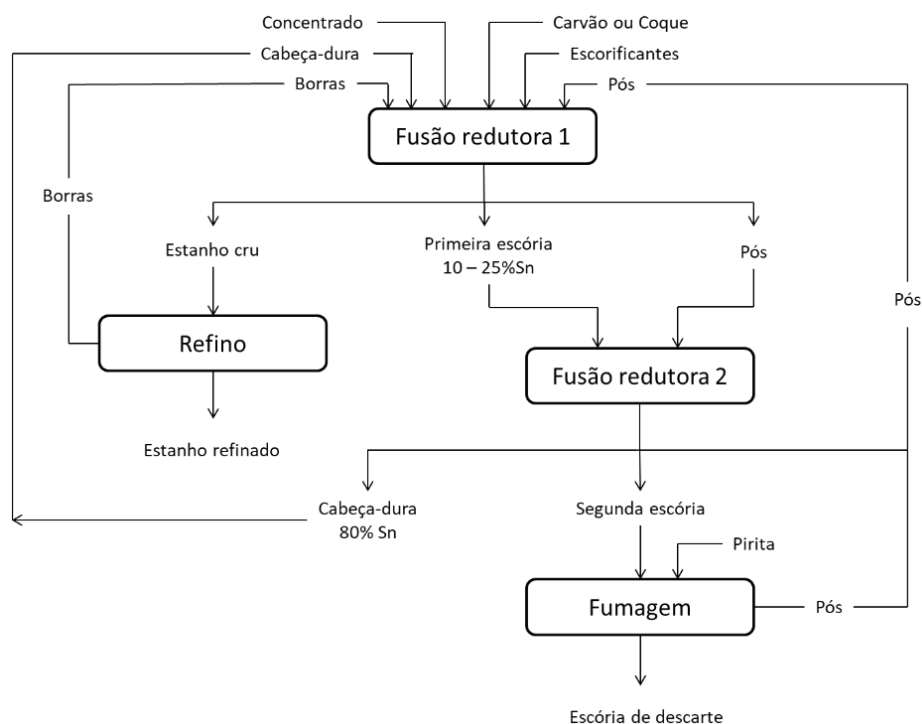


Figura 4 - Processo clássico de produção do estanho metálico. Adaptado de Encinas (2015) e Grant (2001).

O estanho bruto, proveniente da primeira redução, precisa ser refinado para atender os requisitos de pureza para sua comercialização. Nesta etapa ocorre a diminuição de teores de elementos como ferro, arsênio, chumbo, antimônio, cobre, entre outros que também são reduzidos e estão presentes no banho metálico junto ao estanho. As técnicas convencionais empregadas são o refino a seco, refino a vácuo, refino por solidificação parcial e refino eletrolítico. A Tabela 3 mostra a penúltima norma da ASTM (2012) para o grau mínimo de comercialização do estanho refinado:

Tabela 3 – Norma ASTM B 339 12 referente aos teores máximos de elementos em função da grade de comercialização do estanho refinado. (ASTM INTERNATIONAL, 2019)

Elemento	Composição (% em peso)			
	Grau A	Grau B	Grau A para manufatura de folha-de-flandres	Grau Ultra Puro
Estanho, min	99,85	99,85	99,85	99,95
Antimônio, max	0,04	0,015	0,04	0,005
Arsênio, max	0,05	0,05	0,05	0,005
Bismuto, max	0,03	0,030	0,030	0,015
Cádmio, max	0,001	0,001	0,001	0,001
Cobre, max	0,04	0,04	0,04	0,005
Ferro, max	0,010	0,010	0,010	0,010
Chumbo, max	0,05	0,5	0,010	0,001
Ni + Co, max	0,01	0,01	0,01	0,010
Enxofre, max	0,01	0,01	0,01	0,010
Zinco, max	0,005	0,005	0,005	0,005
Prata, max	0,01	0,01	0,01	0,010
Outras impurezas	-	-	0,010	0,010

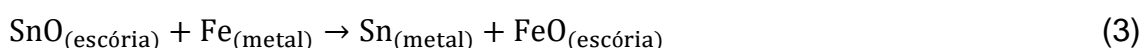
2.5. Considerações sobre a termodinâmica da redução

As impurezas presentes durante a metalurgia do estanho podem ser separadas em três grupos (WRIGHT, 1982):

- Metais mais nobres que o estanho que irão reduzir facilmente na atmosfera do forno. Ex: Cu, Pb, Sb, Bi, As, Ag.
- Ferro cujo comportamento na redução é próximo ao do estanho;
- Metais menos nobres que o estanho que irão fornecer cátions e formarão a escória. Ex: Ca, Al, Mg, Ti, Nb, Ta, W, Zr, Si.

O ferro é a principal impureza e invariavelmente está presente nos concentrados. A arte de obtenção do estanho metálico consiste em manusear a distribuição de ferro e estanho entre metal e escória. Isso porque a energia livre de formação do SnO e do FeO são de mesma magnitude, de modo que o comportamento dos dois metais na redução é semelhante (DAVEY; FLOSSBACH, 1972).

Termodinamicamente, o total de estanho recuperável durante a metalurgia do estanho é limitado pelo equilíbrio dos dois elementos no metal e na escória, durante as duas etapas de redução, de acordo com a Equação (3). Para esta reação, a constante de equilíbrio pode ser escrita conforme a Equação (4) (RANKIN, 1986):



$$K = \left(\frac{a_{\text{Sn}}}{a_{\text{Fe}}} \right)_{\text{metal}} \cdot \left(\frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{SnO}}} \right)_{\text{escória}} \quad (4)$$

A atividade dos componentes pode ser expandida e rearranjada conforme a Equação (5):

$$\frac{N_{\text{SnO}}}{N_{\text{FeO}}} = K \cdot \frac{a_{\text{Fe}}}{a_{\text{Sn}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{SnO}}}{\gamma_{\text{FeO}}} \quad (5)$$

A razão dos coeficientes de atividade do SnO e do FeO $\left(\frac{\gamma_{SnO}}{\gamma_{FeO}}\right)$ é muito importante e pode ser visto na Equação (5) na qual a distribuição de ferro e estanho no metal e na escória é uma função deste parâmetro. As atividades dos componentes de uma solução dependem da composição da solução, dessa forma, a composição da escória tem um papel fundamental para realização de uma boa operação de redução no forno (CHANDRASHEKAR, 1977; RANKIN, 1986; XU; HAYES; JAK, 2012).

Uma forma muito comum e de interesse prático é escrever o equilíbrio como a distribuição do ferro e do estanho entre fase metálica e escória, representado pela letra k na Equação (6) (WRIGHT, 1982):

$$k = \left(\frac{\%Sn}{\%Fe}\right)_{\text{metal}} \cdot \left(\frac{\%Fe}{\%Sn}\right)_{\text{escória}} \quad (6)$$

No trabalho realizado por Encinas (2015) é elaborada uma extensa revisão termodinâmica da metalurgia do estanho, com enfoque na formação das ligas cabeça-dura, a partir de trabalhos publicados por diversos pesquisadores no assunto, como Wright, Davey, Corbo Nover e Richardson e Harris e Hallett.

Para um dos primeiros cálculos para o valor de “k” chegou-se aos resultados de $k \approx 300$ para o estanho quase puro na primeira etapa e $k \approx 50$ para composição 50%Sn e 50%Fe da cabeça-dura formada na segunda etapa de redução (DAVEY; WAVERLEY, 1970).

2.5.1 Primeira etapa de redução

No final da década de 1970 e meio dos anos 1980, importantes trabalhos sobre a redução da cassiterita em materiais contendo carbono foram realizados. Padilla e Sohn (1979) concluíram que na faixa entre 800 – 1000°C, a redução acontecia de forma direta $SnO_2 \rightarrow Sn$. Já os resultados de Mitchel e Parker (1988) para temperaturas entre 700 – 1000°C contradizem Padilla e descrevem um processo de redução passo a passo $SnO_2 \rightarrow SnO \rightarrow Sn$

De fato, até hoje os mecanismos pelos quais ocorre a redução do minério e também da escória não estão completamente claros e há discrepâncias entre os resultados de diferentes pesquisadores do assunto (EL BARAWY; WARCZOK, 1990; MITCHELL; PARKER, 1988; PADILLA; SOHN, 1979; SU et al., 2017; ZHANG; LI; YU, 2016; ZHANG et al., 2012).

Recentemente, diversos trabalhos foram publicados por Zhang e Lu a respeito da redução do SnO₂ sob diferentes misturas de gases contendo CO/CO₂ em temperaturas mais elevadas (950 – 1150°C), portanto, mais fiéis ao que acontece na primeira etapa de redução (SU et al., 2016; YU; LI; SANG, 2016; ZHANG et al., 2015).

A redução pode ocorrer passo a passo de acordo com as Equações (7) e (8) ou diretamente pela Equação (9):



Novamente, há algumas divergências quanto à relação entre CO e temperatura para qual cada uma das reações acima ocorrem, mas em sua publicação mais recente, Yu, Li e Li (2019) chegaram à conclusão que na temperatura de 1000°C, a reação é direta, como mostrado na Equação (9) e ocorre a partir de 17,26% em volume de CO, sem a formação do SnO como intermediário. Já em 1100°C, o estanho metálico se forma a partir das Equações (7) e (8). Tais resultados entram em contradição com os estudos prévios realizados por Zhang et al (2015).

Novos estudos devem elucidar precisamente o que ocorre no sistema, mas independente do mecanismo e da exata localização das linhas correspondentes aos equilíbrios (7), (8) e (9), um diagrama de predominância pode ser esquematizado com o equilíbrio de redução do SnO₂, o equilíbrio de formação dos óxidos de ferro e dos principais metais na metalurgia do estanho e a razão de P_{CO}/P_{CO2} do sistema, conforme pode ser visto na Figura 5.

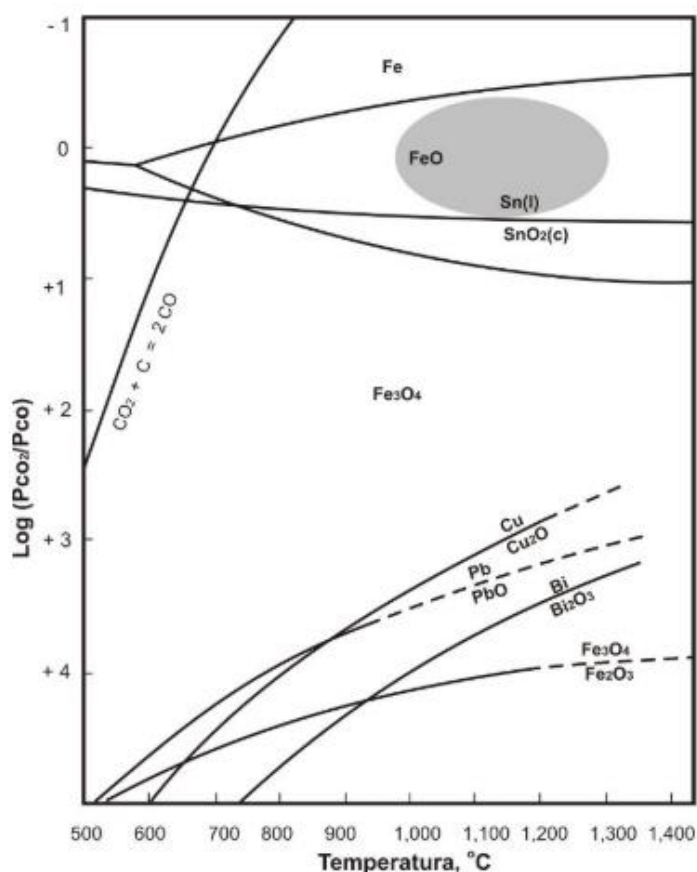


Figura 5 – Efeito da temperatura e da pressão parcial de CO nos equilíbrios de redução para os principais óxidos na metalurgia do estanho (ENCINAS, 2015).

Dessa forma, a primeira etapa de redução, para obter estanho bruto com o mínimo possível de teor de ferro, é limitada pelo equilíbrio FeO – Fe e precisa ser conduzida na área marcada mostrada na Figura 5. Nesta área, ocorre a redução do SnO₂ até estanho metálico, enquanto os óxidos de ferro Fe₂O₃ e Fe₃O₄ são reduzidos somente até FeO e este é incorporado à escória. Entretanto, parte do estanho sofre apenas uma redução parcial até SnO, que por sua vez, também é fixado na escória. Na prática a temperatura mínima utilizada é a necessária para obter uma escória líquida e o forno opera entre 1150°C – 1300°C.

2.5.2 Segunda etapa de redução

Segundo Wright (1982), o estanho é pouco solúvel nas escórias industriais nas formas Sn ou SnO₂, de modo que está presente em seu estado bivalente 2⁺. Rankin

(1986) e Takeda et al. (1990) confirmam este fato ao estudar a solubilidade do estanho em escórias contendo CaO, SiO₂, FeO, Al₂O₃ e CaO, SiO₂, FeO, respectivamente. Segundo Zhang et al. (2016), o estanho está fixado principalmente na forma do silicato SnO.SiO₂.

O estanho na forma de SnO é instável próximo à temperatura ambiente e sofre uma reação de auto-oxirredução conforme a Equação (10) entre 270°C e 1.040°C (CAHEN et al., 2003; DEBROY, PATANKAR, SIMKOVICH, 1990).



Assim, o SnO presente na escória é formado devido à redução parcial da cassiterita, Equação (7), ou então a partir da reversibilidade da Equação (10). Na segunda etapa de redução então, as reduções do SnO e do FeO são realizadas segundo as Equações (8) e (11):



As condições da segunda redução também estão limitadas de acordo com a Figura 5, mas são mais difíceis de serem estudadas. As atividades de SnO e FeO não podem ser consideradas unitárias na Equação (4) e a partir do momento que o ferro é facilmente dissolvido no estanho, as atividades de Fe e Sn no metal também não podem ser consideradas unitárias, aproximação válida para o estanho na primeira redução, em que o banho metálico contém cerca de 96% de estanho. Isso torna a operação de redução para obter estanho metálico a partir da escória restrita e impraticável em fornos industriais. Assim, a única alternativa é recorrer à recuperação do estanho junto com o ferro na formação de ligas cabeça-dura.

2.6. Formação das ligas cabeça-dura

A principal discussão acerca da formação da cabeça-dura é a zona de imiscibilidade de dois líquidos, acima da temperatura de reação monotética (1130°C)

e entre 50%Sn e 85%Sn, presente no diagrama Fe-Sn dentro da linha tracejada, conforme pode ser visto na Figura 6.

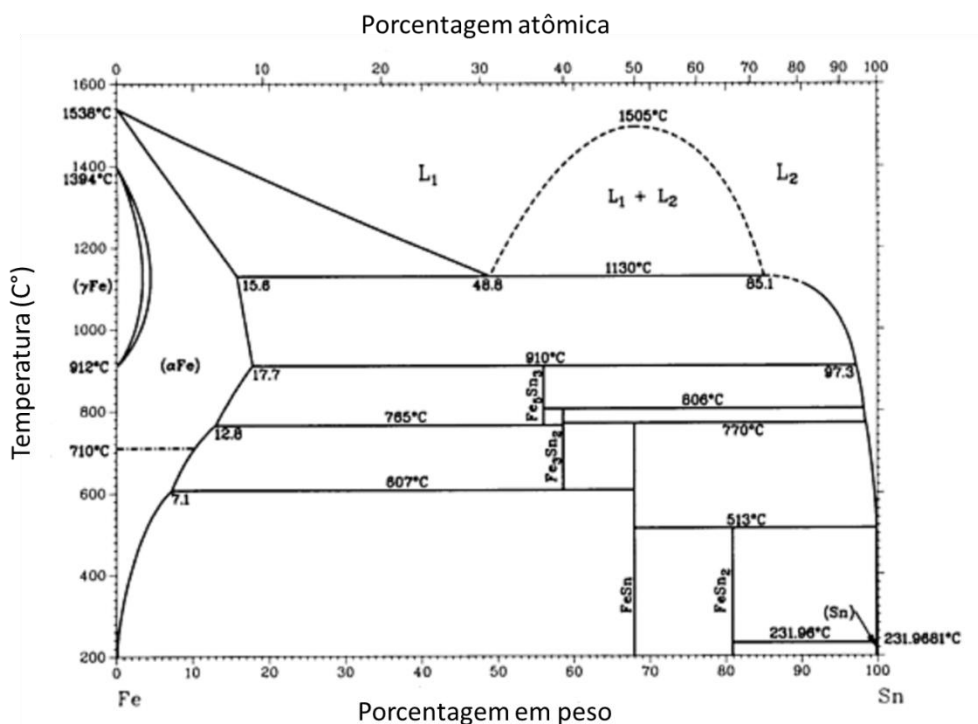


Figura 6 - Diagrama de fases Fe-Sn. Adaptado de ASM International (1992).

Diversos autores estudaram o equilíbrio da escória com uma liga Fe-Sn ou com dois metais líquidos dentro da zona de imiscibilidade. Os resultados deles apresentam certas divergências e elas são dadas principalmente pela dificuldade de obter o equilíbrio real nas temperaturas utilizadas na redução, devido principalmente à mudança de composição da escória por conta da volatilização do $\text{SnO}_{(g)}$ (PAPARONI; WEBSTER; WALKER, 2010; RANKIN, 1986; TAKEDA et al., 1990; XU; HAYES; JAK, 2012).

Wright (1982), Encinas (2015) Takeda et al. (1990) concordam que se o equilíbrio é realmente atingido, o teor de estanho na escória não pode variar na zona de imiscibilidade, impedindo que a Equação (8) ocorra. Este fenômeno pode ser observado na Figura 7, onde é mostrado o teor de estanho na escória em função do teor de ferro no metal (cabeça-dura) para diferentes composições de escórias a

1300°C. As letras h e h' nas Figuras 7 e 8 correspondem ao início e fim da zona de imiscibilidade, respectivamente, a 1300°C.

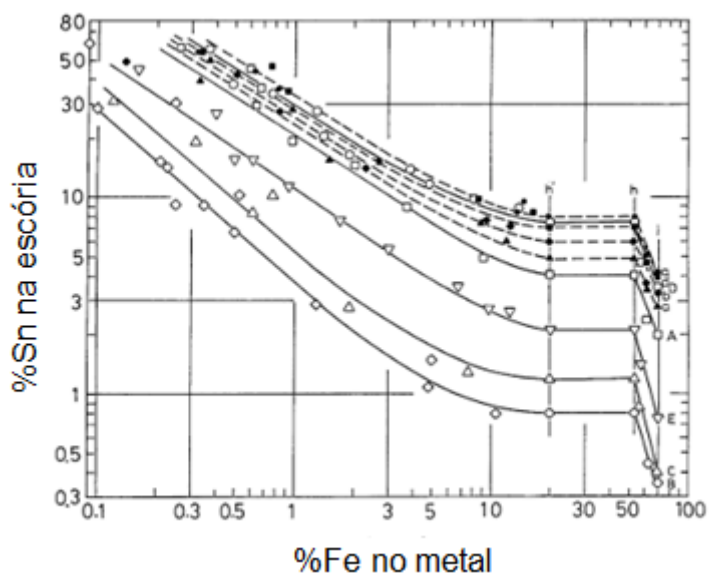


Figura 7 – Relação entre o teor de estanho em diferentes composições de escória em função do teor de ferro no metal a 1300°C. Adaptado de Takeda et al. (1990).

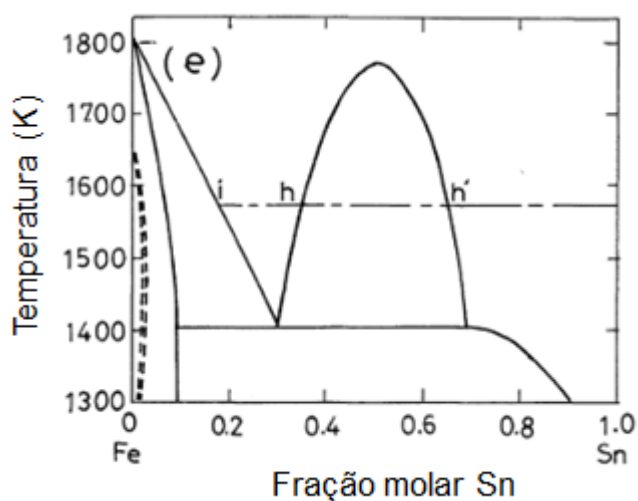


Figura 8 – Início e fim da zona de imiscibilidade a 1300°C em função da fração molar de estanho. Adaptado de Takeda et al. (1990).

De acordo com Encinas (2015), o estanho é retirado da escória para a fase metálica de forma contínua até que se alcance a composição correspondente ao ponto h' . Ao se atingir h' é necessária uma quantidade muito maior de carbono para retirar estanho adicional da escória. Neste momento, todo o carbono é consumido para redução do ferro, aumentando a razão Fe/Sn na cabeça-dura. Este efeito ocorre até que seja alcançada a região de imiscibilidade mais pobre em estanho (ponto h), onde é possível novamente voltar a recuperar teores consideráveis de estanho da escória. O fenômeno descrito é representado pela Figura 9 para uma escória com teor 22% de Fe e 15%Sn, a 1400°C.

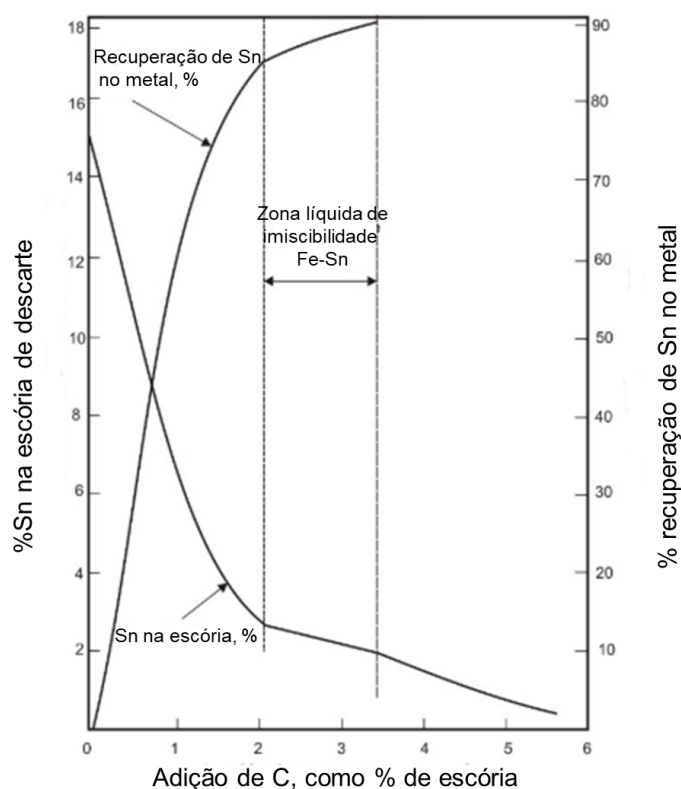


Figura 9 – Recuperação do estanho da escória na segunda etapa de redução, a 1400°C, em função do teor de carbono adicionado; composição da escória: 22% Fe, 15% Sn. Adaptado de Encinas (2015).

Mesmo antes dos estudos termodinâmicos, as práticas industriais de fusão da segunda escória costumavam formar sempre ligas cabeça-dura de composição monotética com 80%Sn e 20%Fe, mostrando que a zona de imiscibilidade funciona

como uma barreira à recuperação do estanho. É possível reduzir ainda mais o teor de estanho em uma terceira fusão (<1%), se assim for desejado, mas para isso o consumo de carvão será excessivo até que a zona de imiscibilidade seja ultrapassada. Neste processo, as cabeças-duras formadas têm 50% de ferro ou mais, correspondente ao lado rico em ferro da região (ENCINAS, 2015).

É muito complicado prever exatamente a microestrutura formada após a solidificação da liga ferro estanho, uma vez que a Figura 6 mostra somente o comportamento no equilíbrio e sem a presença de contaminantes, o que não acontece na prática. Entretanto, os principais intermetálicos na temperatura ambiente são FeSn e FeSn₂.

Para fugir da limitação imposta pelo equilíbrio da Equação (3) e da compreensão termodinâmica deste sistema, várias plantas de produção de estanho recorrem ao processo de fumagem após a primeira fusão redutora. A fumagem ocorre a partir da volatilização do estanho como SnO_(g), SnS_(g) ou SnCl_{2(g)}. Todos estes compostos apresentam alta pressão de vapor. Nas práticas industriais costuma-se realizar a volatilização como SnS_(g), pois apresenta pressão de vapor mais alta que o SnO e os gases formados não são tão corrosivos como os que contém cloro (FERREIRA; CUNHA, 1979; CHANDRASHEKAR, 1977; DEBROY, T., A. PATANKAR., 1990; YU; LI; SANG, 2016).

A pirita é comumente utilizada para este fim e o processo ocorre conforme as Equações (12) e (13):



O gás formado, SnS, é reoxidado na própria atmosfera do forno e resfriado, sendo coletado na forma de SnO₂, que é recirculado na primeira etapa de fusão, conforme mostrado na Figura 3. Segundo Davey e Flossbach (1972), teoricamente, é possível recuperar 100% do estanho dessa forma. O revés dessa operação é a poluição ambiental devido à formação de SO₂, caso este gás não seja tratado.

2.7. Geração de resíduos

Desde a etapa de mineração e beneficiamento até a etapa final de refino do estanho, diversos resíduos e sub-produtos são gerados. O teor médio de estanho de cada um deles é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Faixa de teor de estanho contido nos resíduos gerados no processo de extração do estanho (SU et al., 2017).

Resíduo	Faixa de teor médio de estanho (%)
Rejeito pobre do beneficiamento mineral	0,1 – 1
Rejeito médio do beneficiamento mineral	3 – 5
Escória	2 – 10
Liga cabeça-dura	20 – 80
Lodo do anodo do refino eletrolítico	40 – 60

Su et al. (2017) fizeram uma revisão dos possíveis métodos de recuperação do estanho em diferentes resíduos ao longo do processo de extração e também de reciclagem após sua utilização em eletro-eletrônicos e na folha-de-flandres. Entretanto, deu pouca ênfase nos processos de recuperação a partir das ligas cabeça-dura e este tópico é abordado a seguir.

2.7.1 Processos de tratamento da cabeça-dura

As ligas de Fe-Sn geradas no processo, via de regra, não são tratadas e são recirculadas no primeiro estágio de redução para aproveitar o ferro como redutor do estanho. Entretanto, podem acarretar problemas operacionais no forno e tentativas de extração do estanho dessas ligas podem se mostrar promissoras, desde que economicamente viáveis. Alguns dos possíveis processos de extração descritos na literatura são:

- Oxidação da cabeça dura e posterior fusão com NaOH, gerando Na_2SnO_3 que é destilado com água para recuperação do estanho, enquanto o óxido de ferro

não é atacado e permanece como resíduo (BUNNAKKHA; JARUPISITTHORN, 2012);

- Oxidação seletiva do ferro utilizando diferentes agentes oxidantes (Ar, CO₂ e vapor d'água), permitindo liberar estanho metálico, enquanto o ferro é absorvido pela escória formada (WILSON E SULLIVAN, 1961);
- Processo “ferro silício”, onde o estanho líquido é liberado da liga cabeça-dura, pois o ferro se liga ao silício preferencialmente e o estanho não apresenta solubilidade na liga formada contendo 75%Fe e 25%Si (WRIGHT, 1982).

2.7.2 Tratamento com ferro silício

De acordo com Wright (1982), este processo se baseia no fato do estanho apresentar baixa solubilidade em uma liga contendo 75%Fe e 25%Si. Assim como no sistema Fe-Sn, o sistema Fe-Si-Sn apresenta uma zona de imiscibilidade de dois líquidos, sendo que esta é muito ampla no último caso, como pode ser observado na Figura 10.

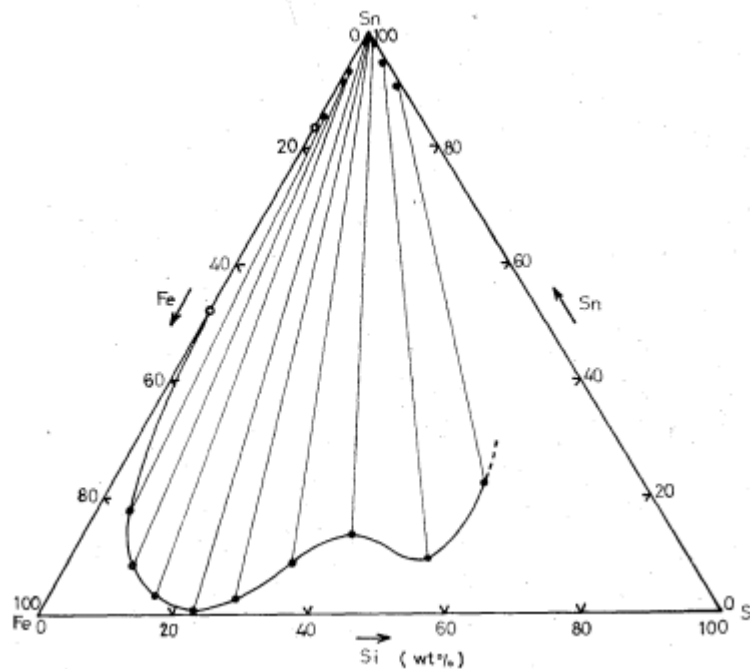


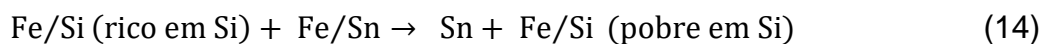
Figura 10 – Diagrama ternário Fe-Si-Sn. Adaptado de Koike e Tozawa (1984)

Koike e Tozawa (1984) conduziram um estudo para investigar o equilíbrio no sistema Fe-Si-Sn a 1350°C. Seus resultados estão de acordo com Wright (1982) e

mostram que quando o teor de silício de uma liga Fe-Si se encontra entre 22 – 24%, o estanho apresenta somente 0,9% de solubilidade na liga, enquanto é possível separar estanho líquido com um teor de 98% de pureza. De fato, o estanho apresenta baixa solubilidade em compostos de Fe-Si em uma vasta gama de temperaturas (WANG et al., 2017).

O processo ferro-silício consiste em reduzir o teor de ferro na escória para 1%, pois este é o teor de $\text{FeO}_{(s)}$ em equilíbrio com uma liga 75%Fe e 25%Si. Dessa forma, é realizada uma etapa prévia de redução e os produtos são uma escória e uma liga cabeça-dura rica em ferro. A seguir, adiciona-se silício metálico ou Fe-Si para formar a liga desejada. Os produtos deste processo são: escória, liga 75%Fe-25%Si e estanho líquido. É preciso tomar cuidado com a tendência de oxidação do silício e geralmente a própria escória serve como proteção. Este processo está restrito aos fornos elétricos, que conseguem manter a temperatura alta o suficiente para manter todos os produtos fundidos em toda sua dimensão (WRIGHT, 1982).

A reação envolvida pode ser qualitativamente descrita pela Equação (14):



Lima, Clemente e Deike (2018) realizaram um breve estudo sobre este tipo de resíduo proveniente da indústria estanífera brasileira, mas sem especificar o tipo de minério ou a rota utilizada até a geração de uma liga Fe-Sn-Si. A Tabela 5 mostra as diferentes composições dessas ligas Fe-Sn-Si residuais trabalhadas, enquanto a Tabela 6 mostra os produtos deste tratamento descritos por Wright (1982).

Tabela 5 – Composição de cinco amostras do resíduo de Fe-Si-Sn (LIMA; CLEMENTE; DEIKE, 2018).

Amostra	Elementos (%)											
	Fe	Sn	Pb	Al	Si	P	Ca	Nb	Cr	Mn	W	S
1	52,6	26,4	0,20	0,98	6,32	1,03	2,96	0,26	0,34	0,29	2,07	0,07
2	59,4	9,90	0,00	0,50	6,65	4,35	3,40	0,21	0,73	0,43	4,51	0,00
3	66,0	4,95	0,00	0,09	11,1	4,87	0,00	0,51	0,06	0,13	2,87	0,00
4	66,9	14,9	0,15	0,20	3,88	1,36	0,54	1,57	0,22	0,27	1,62	0,00
5	80,8	15,6	0,39	0,09	0,46	0,42	0,00	0,99	0,00	0,03	0,76	0,00

Tabela 6 – Composição da escória inicial e dos produtos finais do tratamento Fe-Si-Sn (WRIGHT, 1982).

Elementos/ Óxidos	Sn (%)	Fe (%)	SiO ₂ (%)	Si (%)	As (%)	W (%)
Escória inicial	4 - 7	15 -25	-	-	-	-
Escória Final	0,3 – 0,4	0,8	45 - 52	-	-	-
Fe-Sn-Si	3 - 4	50 - 65	-	18 - 25	-	5 - 25
Estanho líquido	97,5	0,7	-	-	0,6	-
Fumos	12 – 20% de estanho da escória inicial					

Os teores de estanho dos resíduos 1,2,3,4 e 5 da Tabela 5 (4,95 – 26,4% Sn) estão bem acima daqueles correspondentes ao da Tabela 6 (3 - 4% Sn). Já os teores de silício estão abaixo do indicado, que é próximo a 25%, se a operação for executada de maneira correta e por último, pode ser notada a presença de contaminantes nas amostras (P, Al, Pb, S). As ligas estão longe do teor ideal de estanho e de silício provavelmente por questões econômicas envolvendo o alto custo do silício metálico para diminuir pouco o teor de estanho final. Ao final do estudo, Lima, Clemente e Deike (2018) propõem realizar um pré-tratamento na liga para remoção de contaminantes como P,W e S e posteriormente seguir duas rotas:

- Otimizar a adição de Si no forno, estudar o efeito da oxidação Si/SiO₂ para evitar perdas e reduzir o custo econômico e também avaliar a possibilidade de utilização de outros fornos além do FEA;
- Substituir o estanho pela liga de Fe-Si-Sn em processos de fundição, desde que estudadas anteriormente o impacto dos contaminantes.

Apesar da indiscutível contribuição na discussão do assunto, ficam claras as propostas de rotas de otimização para diminuir ao máximo a solubilidade do estanho na liga Fe-Sn-Si, visando melhorar o processo, mas não há menção sobre como recuperar o estanho que ainda pode estar presente após o tratamento destes resíduos. Além disso, não há como saber se todo estanho está presente na forma de compostos intermetálicos (FeSn/FeSn₂) ou se existe alguma parcela de estanho na forma metálica, indicando a possibilidade de inclusões de metal líquido no resíduo.

Há quase 100 anos, Lamy, Mathieu e Gagnaux (1931) propuseram este tratamento para recuperação do estanho de minérios, ligas, escórias e sucata. De acordo com o registro de sua patente, a adição de silício ou ferro silício na carga inicial de fornos de redução, é responsável por formar estanho metálico puro e uma liga binária Fe-Si. A liga Fe-Si formada pode conter teor residual de estanho, mas este está presente em estado livre e metálico, podendo ser empregados meios de separação física para sua recuperação. O teor mínimo de silício da liga Fe-Si que apresenta estas características é de 30%, diferente do descrito por Wright (1982), enquanto um teor maior de 33% não mostra melhores resultados. Outra vantagem do método é que a liga Fe-Si formada pode possivelmente ser comercializada para uso na indústria siderúrgica.

2.8. Aprisionamento de metal em resíduos

O aprisionamento de pequenas gotas de metal líquido na escória é um problema conhecido e uma séria fonte de perda durante os processos pirometalúrgicos. Em grande parte dos processos de extração, os produtos do forno utilizado são um metal para refino, mais denso, e uma escória contendo óxidos das impurezas, menos densa. É óbvio que a operação é realizada de forma a obter uma separação limpa entre as duas fases, mas invariavelmente, ocorrem perdas e parte

do metal fica “preso” na estrutura da escória. Este fenômeno pode acontecer de forma química (solubilização) ou física (POGGI; MINTO; DAVENPORT, 1969).

Adicionalmente, alguns processos metalúrgicos apresentam outros produtos no forno, como é o caso da formação das ligas cabeça-dura. De acordo com Wright (1982), mesmo sob supervisão cuidadosa, no vazamento do segundo forno de redução era comum que 5% ou mais da escória se misturasse com as ligas cabeça-dura, aumentando o teor de estanho na escória em 0,1 – 0,2%. Dessa forma, é razoável pensar que segundo o tratamento descrito no tópico 3.8.1, ao se separar os produtos, o estanho líquido metálico possa ter ficado preso na escória ou então na liga Fe-Si, sendo passível a realização de tratamentos físicos visando a recuperação do estanho, conforme descrito por Lamy, Mathieu e Gagnaux (1931).

2.8.1 Esgotamento dos resíduos contendo estanho via separação magnética

Uma vez que o estanho não esteja ligado quimicamente ao resíduo, é possível utilizar um sistema físico de esgotamento. Dentre os possíveis métodos físicos, encontra-se a separação magnética.

No campo da separação magnética, nota-se que ligas do sistema binário de ferro e silício há diversas décadas vêm sendo utilizadas na fabricação de materiais magnéticos macios, aqueles que sofrem fácil magnetização e desmagnetização, devido ao importante papel das mesmas em várias aplicações envolvidas na conversão de energia elétrica em mecânica e o contrário (JAYARAMAN ET AL., 2018).

O tratamento da liga cabeça-dura pode formar fases intermetálicas do sistema Fe-Si como FeSi, Fe₃Si e Fe₂Si. Estas fases apresentam forte caráter magnético sob uma vasta gama de composições. Já o estanho (metálico ou na forma de óxido) é considerado um material paramagnético, ou seja, que só será magnetizado na presença de um campo magnético suficiente para induzir polos magnéticos na direção do campo externo. Dessa forma, é possível fazer uso das diferentes características magnéticas naturais desses compostos e, em teoria, o estanho poderia ser recuperado na fração não magnética de processos de separação magnéticas de ligas de ferro e silício (HALDAR, 2013).

3. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi realizar a caracterização química e física de um resíduo de ferro, silício e estanho proveniente do processo de produção de estanho metálico e determinar uma rota tecnológica para recuperação do estanho contido no resíduo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O resíduo de Fe-Si-Sn trabalhado foi fornecido por uma planta de produção de estanho metálico e é proveniente da etapa de recuperação de estanho das ligas cabeça-dura (“cabeça-dura”) através da adição de silício metálico. Na planta especificada, minério de cassiterita, coque e fundentes são adicionados e fundidos em um forno elétrico e os produtos são o estanho metálico, escória e uma parcela de ferro-estanho. A liga de ferro-estanho é fundida posteriormente com adição de silício metálico para recuperação do estanho. Os materiais e métodos foram divididos em duas seções, a primeira referente aos métodos de caracterização e a segunda referente aos procedimentos realizados para os ensaios de concentração do estanho. A Figura 11 mostra a sequência de etapas realizadas.

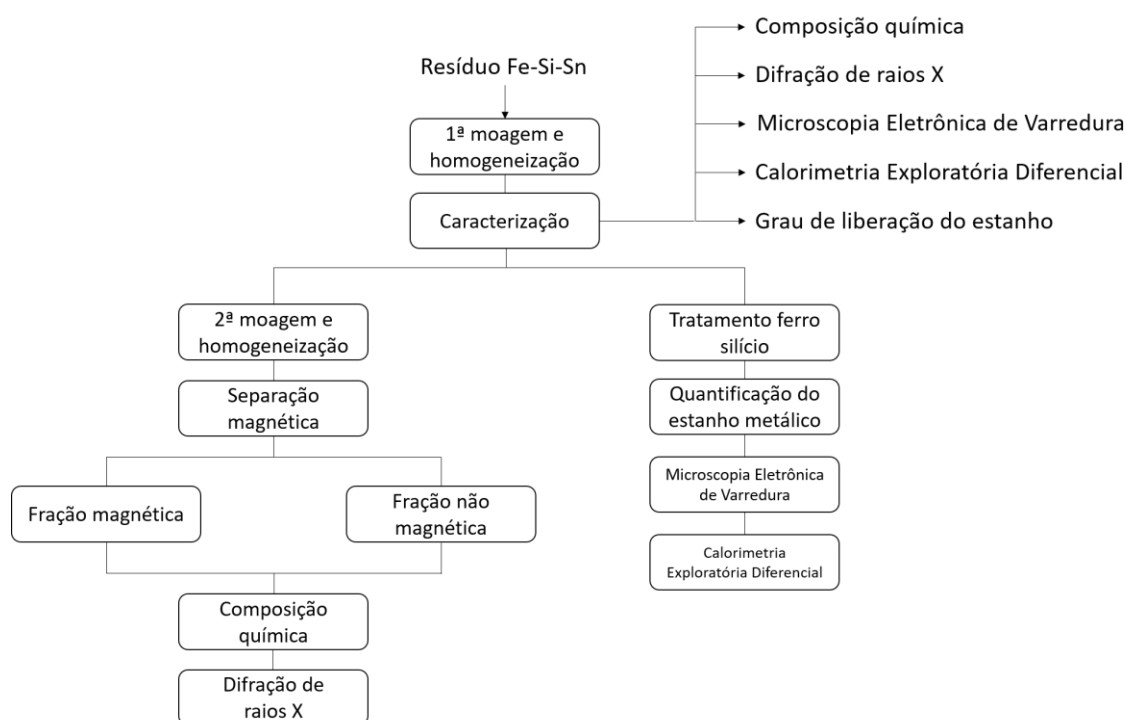


Figura 11 – Metodologia das etapas realizadas no estudo do resíduo de Fe-Si-Sn.

O resíduo de Fe-Si-Sn como recebido precisou passar por uma etapa prévia de britagem, moagem e homogeneização antes da caracterização, descrita como “1ª Moagem e homogeneização” na Figura 11. A sequência de britagem e moagem foi realizada no Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo (PMI) da Universidade

de São Paulo e seu detalhamento pode ser vista na Figura 12. O processo foi realizado de forma a obter 1 kg de resíduo na forma de pó, disponível para os ensaios de caracterização.

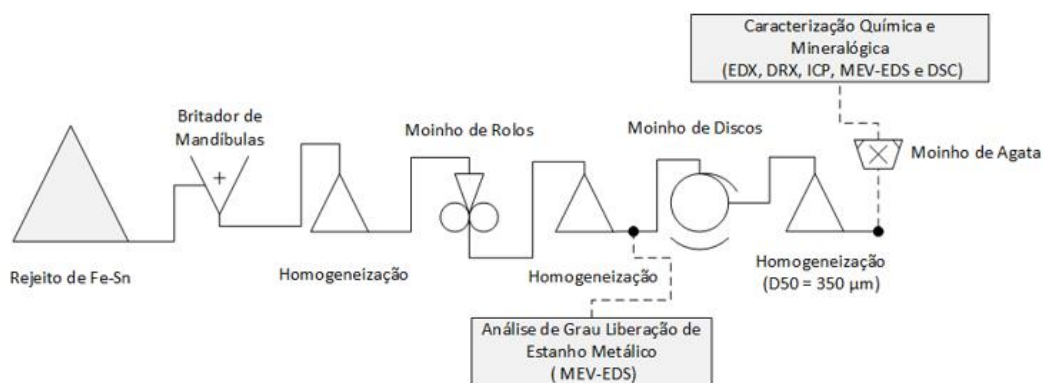


Figura 12 – Sequência de britagem/moagem realizada para obter a granulometria adequada para a caracterização.

Após cada etapa de britagem/moagem foi realizada a homogeneização do resíduo pelo processo de formação de pilha alongada. Ao final da última etapa de moagem em moinho de disco, a massa de 1 kg de resíduo foi quarteada em um quarteador do tipo Jones para obtenção de alíquotas representativas do material.

4.1 Ensaios de caracterização

4.1.1 Digestão em micro-ondas e análise por ICP-OES

Para realização da análise química por via úmida (ICP-OES), nove procedimentos de digestão total do resíduo foram testados em um equipamento de digestor micro-ondas CEM, modelo MARS 6. À medida que se testavam novos procedimentos, diferentes ácidos eram incorporados ao processo de digestão para analisar o efeito no percentual de digestão. Todos os ácidos utilizados foram de grau analítico: HCl (37%), HNO₃ (65%), HF (48%), H₂SO₄ (98%) e H₃PO₄ (85%). A granulometria do resíduo para os processos de digestão foi de 85% passante em

peneira de 75 μ m. Os três primeiros procedimentos consistiam somente de uma etapa no digestor e os parâmetros escolhidos são descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros de digestão em micro-ondas do resíduo de Fe-Si-Sn para os procedimentos de 1 a 3.

Procedimento	Massa de amostra (g)	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Patamar (min)	Potência (W)	Volume dos ácidos (mL)
1	0,3	200	15	30	1000	10 mL de HCL
2	0,3	200	15	30	1000	10 mL de HNO ₃
3	0,3	200	15	30	1000	9 mL de HCL + 3 mL de HNO ₃

A partir dos procedimentos 4 e 5 (Tabela 8), pelo menos duas etapas foram necessárias por conta da necessidade de neutralização do ácido fluorídrico. A etapa de neutralização seguiu o protocolo descrito pelo manual do equipamento, levando-se em conta o volume de HF utilizado.

Tabela 8 – Parâmetros de digestão em micro-ondas do resíduo de Fe-Si-Sn para os procedimentos de 4 a 5

Procedimento	Massa de amostra (g)	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Patamar (min)	Potência (W)	Volume dos ácidos (mL)
4	0,2	180	15	25	1400	6mL HCL + 2mL HNO ₃ + 5mL HF
5	0,2	180	15	25	1400	2mL H ₂ O ₂ + 6mL HNO ₃ + 5mL HF

Nos procedimentos de 6 a 9 ainda foi estudada e utilizada uma etapa prévia somente com H₂SO₄ ou H₂SO₄ e H₃PO₄. As Tabelas 9 e 10 mostram os parâmetros das duas etapas realizadas.

Tabela 9 – Parâmetros da primeira etapa de digestão em micro-ondas do resíduo de Fe-Si-Sn para os procedimentos de 6 a 9.

Procedimento	Massa de amostra (g)	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Patamar (min)	Potência (W)	Volume dos ácidos (mL)
6	0,3	240	15	45	1800	10mL H ₂ SO ₄
7	0,3	240	15	45	1800	5mL H ₂ SO ₄ + 5mL H ₃ PO ₄
8	0,15	240	15	45	1800	10mL H ₂ SO ₄
9	0,10	240	15	45	1800	10mL H ₂ SO ₄

Tabela 10 – Parâmetros da segunda etapa de digestão em micro-ondas do resíduo de Fe-Si-Sn para os procedimentos de 6 a 9

Procedimento	Massa de amostra (g)	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Patamar (min)	Potência (W)	Volume dos ácidos (mL)
6	0,3	220	15	45	1800	9mL HCL + 3mL HNO ₃ + 5mL HF
7	0,3	220	15	45	1800	9mL HCL + 3mL HNO ₃ + 8mL HF
8	0,15	220	15	45	1800	9mL HCL + 3mL HNO ₃ + 8mL HF
9	0,10	220	15	45	1800	9mL HCL + 3mL HNO ₃ + 8mL HF

Após os ensaios, os percentuais de digestão foram calculados a partir da massa residual nos papéis de filtro na etapa de filtração. O melhor resultado de percentual de digestão encontrado, desde que considerada digestão total do estanho, foi repetido e utilizado para determinar a composição química via ICP-OES. Para utilização do ICP-OES, todas as diluições foram realizadas para uma matriz de HNO₃ 3%.

4.1.2 Digestão em chapa de aquecimento

Para a determinação do teor de estanho especificamente, foi escolhido o procedimento de digestão em chapa de aquecimento com a utilização de ácido

clorídrico de grau analítico (37%). Uma vez que o resíduo de Fe-Si-Sn foi considerado heterogêneo, a digestão em chapa de aquecimento teve o benefício da utilização de uma massa maior (2g) quando comparado ao máximo utilizado para os procedimentos de digestão (0,3g). Dessa forma, garantiu-se maior representatividade para o teor de estanho na amostra. NA Tabela 11 é possível os parâmetros utilizados.

Tabela 11 – Procedimentos de digestão em chapa do resíduo de Fe-Si-Sn.

Procedimento	Massa de amostra (g)	Temperatura (°C)	Tempo de ensaio (h)	Volume dos ácidos (mL)
1	2	25	24	100mL HCl
2	2	60	24	100mL HCl

4.1.3 Difractometria de raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para determinação qualitativa das fases presentes no resíduo. O equipamento usado foi da marca Rigaku, modelo Miniflex 300. O aparelho utiliza radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) para realizar a varredura, com 30kV de potência e 10mA de amperagem. As variáveis operacionais escolhidas foram:

- Ângulo de varredura: $10^\circ - 100^\circ$
- Passo: $0,02^\circ$
- Velocidade de varredura: $1,5^\circ/\text{min}$

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

A análise de MEV foi realizada em três diferentes tipos de partículas encontradas no resíduo a partir da alíquota após etapa de britagem e moagem em moinho de rolos (ver Figura 12). Tais partículas foram selecionadas e foi realizado o embutimento a quente em resina de baquelite. Após o embutimento, foi realizado o lixamento em lixas d'água sequenciais de número 100, 180, 220, 320, 400, 600, 1000 e 1200. Após o lixamento, foi realizado o polimento com pasta de diamante de 3 microns. A análise de MEV-EDS foi feita a fim de corroborar as fases encontradas pela técnica de difratometria de raios X. Na Figura 13 são observadas as partículas

escolhidas embutidas e a respectiva numeração de identificação. O Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado foi o modelo proX da marca Phenon com análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplada.



Figura 13 - Partículas do resíduo de Fe-Si-Sn embutidas para análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.

4.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

O ensaio de análise térmica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) consiste em variar a temperatura ao longo do tempo de um cadinho de referência e de um cadinho contendo a amostra de interesse. Eventos térmicos ocorridos na amostra durante o ensaio (fusão, solidificação, cristalização de polímeros, por exemplo) são sinalizados como picos endotérmicos ou exotérmicos, no formato de um gráfico de variação de fluxo de calor x tempo (ou temperatura). Dessa forma, o objetivo do ensaio foi identificar a presença e estimar o teor de estanho metálico no resíduo a partir da sinalização do pico endotérmico de fusão deste metal, cuja temperatura de fusão é de 232°C.

Para o ensaio, o cadinho contendo a amostra (± 40 mg) e o cadinho de referência foram submetidos a um aquecimento de 30°C até 300°C a uma taxa de 15°C/min. A atmosfera foi mantida inerte pelo uso de argônio como gás de purga, com

vazão de 50 mL/min. O argônio também foi utilizado como gás protetivo da câmara do forno, com uma vazão de 100 mL/min. O equipamento utilizado foi o modelo DSC MAIA F 300, da marca Netzsch.

4.2 Separação magnética

4.2.1 Moagem

Para o ensaio de separação magnética, uma alíquota do resíduo após toda sequência de britagem e moagem ($D_{50} = 350\mu\text{m}$) precisou passar por uma segunda etapa de moagem, a fim de tentar atingir maior liberação de estanho do resíduo. Dessa forma, a alíquota separada para o ensaio foi moída até que fosse 100% passante em uma peneira de $106\mu\text{m}$ (150 mesh). Toda a sequência de moagem nesta etapa pode ser observada na Figura 14. O balanço de massa da etapa de moagem foi normalizado para uma tonelada de resíduo. O estanho metálico obtido somente por peneiramento antes da moagem não foi contabilizado para o ensaio.

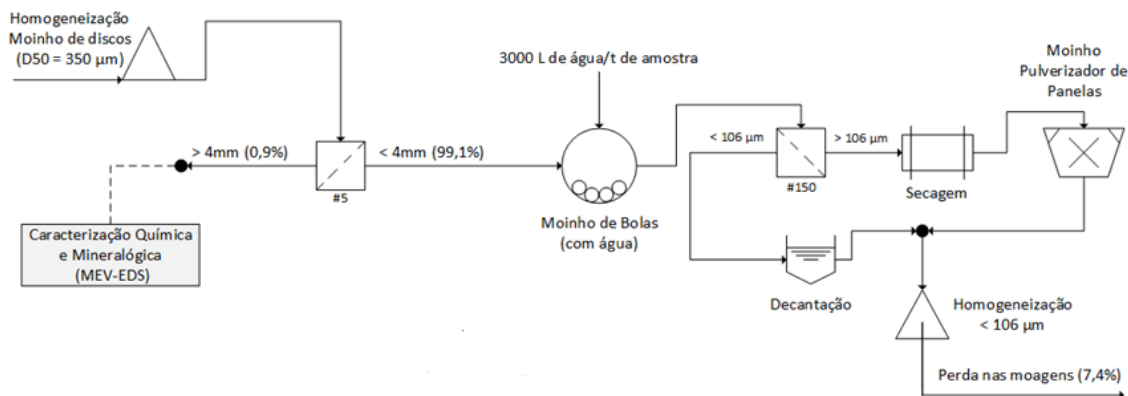


Figura 14 – Metodologia da moagem a úmido do resíduo de Fe-Si-Sn para ensaio de separação magnética.

4.2.2 Ensaio de separação magnética sob campo de 750 Gauss

Após a moagem, o ensaio de separação magnética foi realizado de forma manual, utilizando-se um cilindro imantado de *ferrite* de fluxo magnético de baixa densidade de 750 Gauss. Foi escolhido este valor considerado baixo para evitar ao

máximo o arraste das partículas de estanho, que poderia ser favorecido por um alto campo. A separação foi realizada a úmido com polpa de sólidos de 25%. A polpa contendo 398 gramas de resíduo abaixo de 106 μm foi inicialmente depositada no recipiente da fração não magnética. O cilindro imantado foi colocado em contato com a polpa. Após o contato e agitação com a polpa, o imã era lavado com água para evitar o arraste de partículas não magnéticas e então, a fração que ainda estava em contato com o cilindro era considerada a fração magnética, sendo depositada no segundo recipiente. O procedimento foi repetido até o cilindro imantado não atrair mais as partículas presentes no recipiente de fração não magnética. Realizado o ensaio, o balanço de massa para o estanho foi calculado e os produtos foram analisados quanto à composição química e às fases presentes. A Figura 15 exemplifica esquematicamente o procedimento realizado.

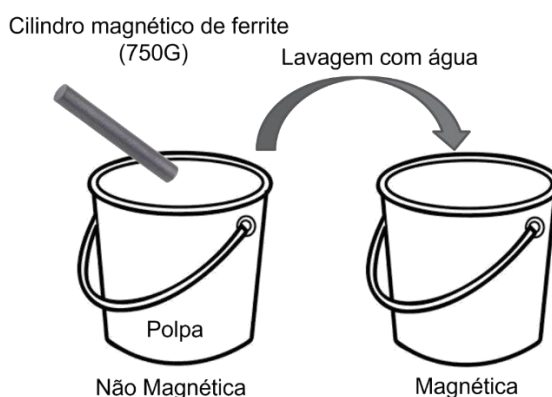
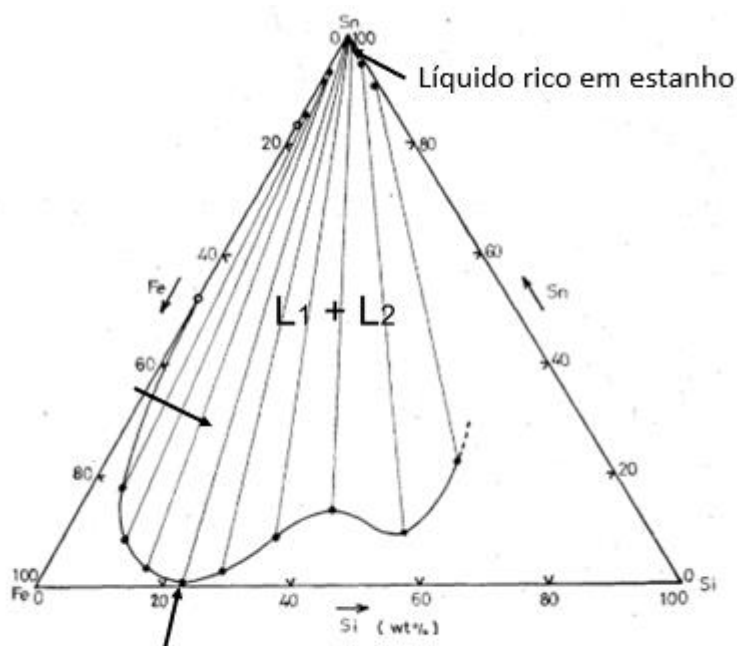


Figura 15 - Procedimento esquemático do ensaio de separação magnética para concentração do estanho

4.3 Aspectos teóricos e práticos do tratamento com silício do resíduo Fe-Si-Sn

De acordo com o diagrama ternário Fe-Si-Sn a 1350°C, calculado por Koike e Tozawa (1984), existe uma região de imiscibilidade de dois líquidos abrangendo boa parte do diagrama, conforme pode ser identificado na Figura 16.



Líquido pobre em estanho próximo a 23% de silício na liga Fe-Si-Si

Figura 16 - Diagrama ternário Fe-Si-Sn a 1350°C. (Adaptado de Koike e Tozawa, 1984)

No diagrama, para uma liga Fe-Si-Sn com teor de silício próximo à 23% em massa há a melhor separação entre os dois líquidos, um pobre em estanho (76,5%Fe – 22,5%Si – 0,9% Sn) e outro rico em estanho (1,6%Fe – 0,1%Si – 98,2%Sn). Dessa forma, a partir dos ensaios de caracterização realizados, buscou-se interpretar se o resíduo havia atingido esse ponto ótimo ou se o tratamento ainda podia ser otimizado para recuperar o estanho restante. A partir dos teores encontrados na análise química foi realizada a normalização dos elementos ferro, silício e estanho para 100% do material e o ponto resultante normalizado foi esquematizado no diagrama ternário. Os cálculos de normalização são descritos pelas Equações (15), (16) e (17):

$$\%Fe_{\text{norm}} = \left(\frac{\%Fe}{\%Fe + \%Sn + \%Si} \right) * 100 \quad (15)$$

$$\%Sn_{\text{norm}} = \left(\frac{\%Sn}{\%Fe + \%Sn + \%Si} \right) * 100 \quad (16)$$

$$\%Si_{\text{norm}} = \left(\frac{\%Si}{\%Fe + \%Sn + \%Si} \right) * 100 \quad (17)$$

Dessa forma, uma vez que o ponto normalizado esteja à esquerda da linha de amarração (*tie-line*) referente ao melhor ponto de separação, é possível deslocar a composição química a partir da adição de silício metálico, conforme é visto na Figura 17. Seja A o ponto normalizado esquematizado no diagrama, C o vértice representando 100% de silício do sistema e B o ponto cuja reta que liga o ponto A ao ponto C cruza a linha de amarração do melhor ponto de separação de dois líquidos. A porcentagem de silício metálico necessária na carga metálica para o tratamento pode ser calculada conforme mostrado na Equação 18 e a partir desta, calcula-se a massa de silício conforme a Equação 19.

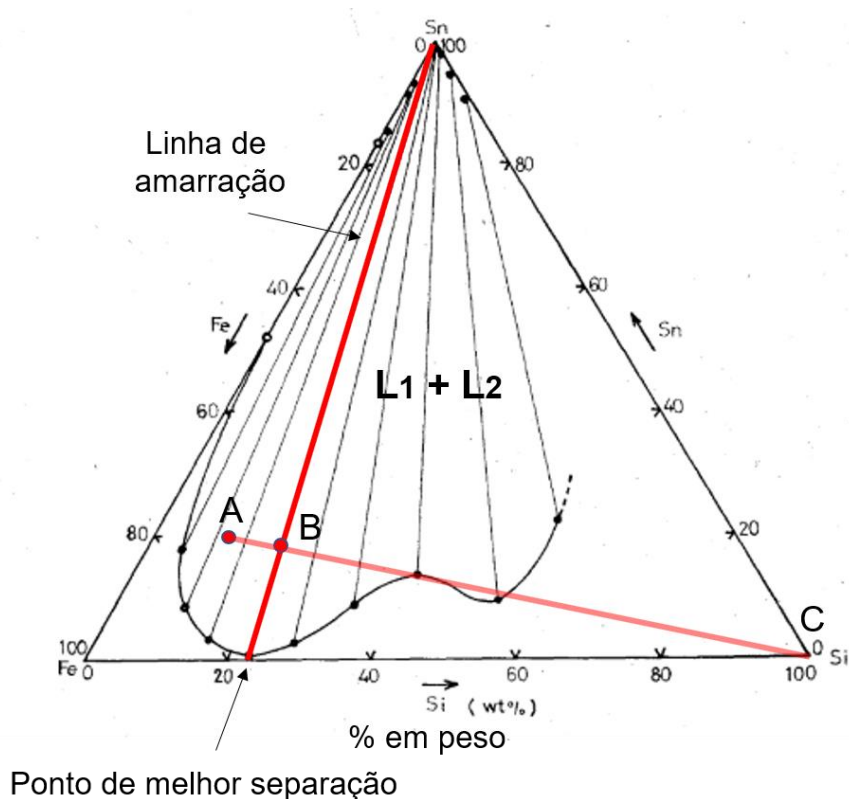


Figura 17 - Diagrama ternário Fe-Si-Sn a 1350°C contendo a linha de amarração referente ao ponto de melhor separação de dois líquidos

$$\%Si = \left(\frac{AB}{AC} \right) * 100 \quad (18)$$

$$\frac{m_{\text{Si}}}{m_{\text{Si}} + m_{\text{resíduo}}} = \frac{\% \text{Si}}{100} \quad (19)$$

4.3.1 Tratamento ferro silício em forno de resistência elétrica com solidificação da carga no cadinho

Inicialmente, cinco ensaios exploratórios foram realizados. Além do silício metálico, para estes ensaios também foram formuladas escórias sintéticas para captação de possíveis óxidos presentes, além de servir como proteção adicional à oxidação do silício metálico. As escórias foram formuladas a partir de CaO, Al₂O₃ e CaF₂ ou Na₂CO₃ para diminuição do ponto de fusão. Estimou-se que até 5% do resíduo em massa poderia ser incorporado a escória sintética na forma de SiO₂ e a massa dos outros reagentes foram adicionados considerando este teor. Dessa forma, em cada ensaio o resíduo, silício metálico e os reagentes eram homogeneizados, misturados e carregados no cadinho de alumina. Todos os reagentes de formulação da escória sintética foram de grau analítico na forma de pó. Estes foram secos por 24 horas em estufa a 60°C previamente a cada ensaio. O silício metálico utilizado foi o de grau metalúrgico, com 95% de pureza, moído até ser todo passante em peneira de 4 mm.

O forno utilizado foi de resistência elétrica de dissiliceto de molibdênio, da marca Fortelab, modelo FT 1700/V. A zona aquecida do forno é constituída por uma retorta vertical cerâmica e o cadinho era carregado na parte inferior em uma base refratária e, então, acoplado à retorta por meio de um elevador eletromecânico. Os cadinhos carregados foram adicionados ao forno na temperatura de 600°C e então o forno foi aquecido até 1350°C à 5°C/min. Quinze minutos antes de cada experimento iniciou-se a purga de argônio com vazão de 4L/min. Após os 15 minutos, o ensaio era iniciado e a vazão diminuída para 2L/min. Para os ensaios com agitação, um agitador mecânico da marca IKA foi posicionado no topo da retorta e ao chegar na temperatura de trabalho, a retorta era aberta e a ponta do impeller de agitação, constituída de alumina, era cuidadosamente posicionada dentro do banho metálico. Após o ensaio, o cadinho era resfriado dentro da retorta do forno até temperaturas entre 900°C - 1000°C e então era retirado com uma tenaz para completar o resfriamento ao ar

atmosférico. Após o resfriamento total, o cadinho era cominuído e o bloco solidificado retirado. O fluxograma contido na Figura 18 mostra a seqüência de etapas dos ensaios.

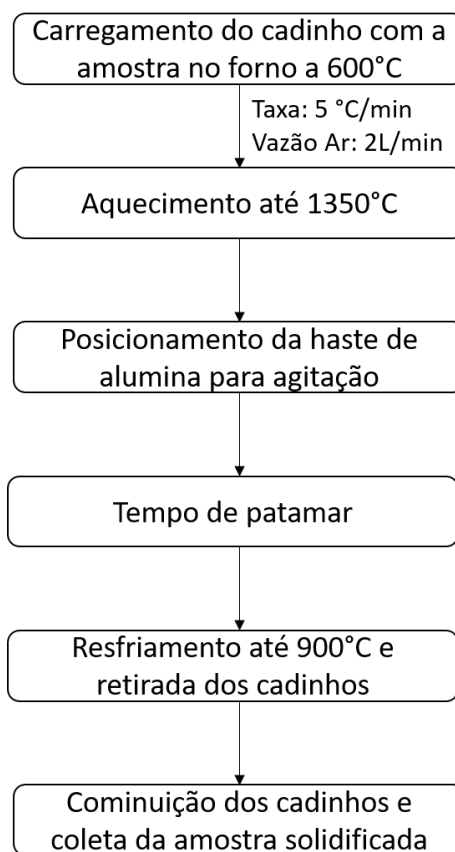


Figura 18 – Fluxograma da seqüência de etapas dos ensaios pirometalúrgicos realizados para as amostras da liga de ferro e estanho.

As dimensões do cadinho de alumina, o forno de resistência e o sistema de agitação utilizados são observados na Figura 19.



Figura 19 - a) Dimensões do cadinho de alumina; b) Forno de resistência utilizado para os ensaios de tratamento ferro silício do resíduo; c) Esquemática do modo de agitação do banho metálico.

Foram avaliados, em conjunto, parâmetros como tempo de patamar a 1350°C, tempo de agitação, massa de silício adicionada e escória sintética formulada. A mesma massa de resíduo e a mesma temperatura foram utilizados para todos os ensaios, com 500 gramas e 1350°C, respectivamente. A nomenclatura dos ensaios realizados é mostrada na Figura 20.

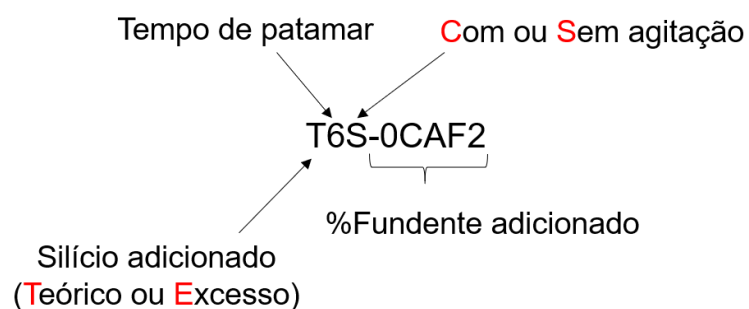


Figura 20 - Nomenclatura dos ensaios do tratamento ferro silício.

A curva granulométrica do resíduo Fe-Si-Sn, utilizada para os ensaios, pode ser observada na Figura 21.

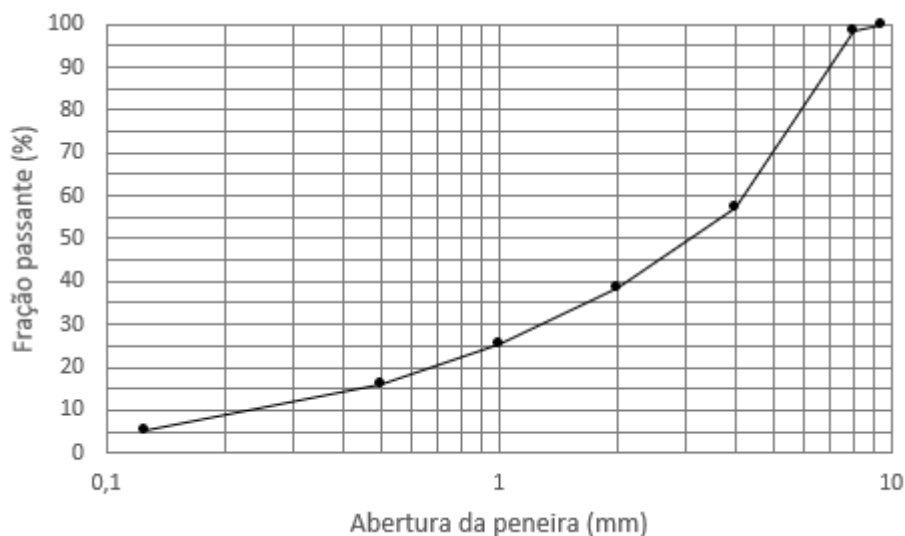


Figura 21 - Curva granulométrica do resíduo Fe-Si-Sn para os ensaios de tratamento ferro silício.

A Tabela 12 mostra os parâmetros utilizados para cada ensaio exploratório de tratamento ferro silício.

Tabela 12 - Parâmetros dos cinco ensaios exploratórios de tratamento ferro silício do resíduo Fe-Si-Sn

Ensaio	Silício metálico (g)	Tempo de patamar (h)	Tempo de agitação (min)	CaO (g)	Al ₂ O ₃ (g)	CaF ₂ (g)	Na ₂ CO ₃ (g)
T6S-0CAF2	25	6	0	25,0	12,5	0	0
T6S-5CAF2	25	6	0	25,0	9,0	6,5	0
E6S-10CAF2	27,5	6	0	25,0	9,0	6,5	0
E0,5C-10CAF2	35	0,5	20	25,0	9,0	6,5	0
E0,5C-10NA2CO3	45	0,5	20	25,0	9,0	0	6,5

A partir das observações dos ensaios exploratórios, algumas mudanças foram feitas para os ensaios subsequentes. O tempo de agitação foi fixado em 20 minutos para todos os ensaios, enquanto a massa de resíduo continuou sendo 500g. A temperatura de trabalho continuou fixada em 1350°C. Além disso, não foram mais formuladas escórias sintéticas do sistema CaO-Al₂O₃-CaF₂ e somente foram testados CaF₂ ou Na₂CO₃ separadamente. A fluorita ou barrilha adicionada teve a função de diminuir a viscosidade e o ponto de fusão da pequena camada de escória formada por

possível oxidação do silício e pelas inclusões de escória originais do resíduo. Por último, as adições de silício metálico e do fundente ocorreram somente a 1350°C por meio de um tubo de aço posicionado acima do cadinho, na retorta do forno. Um funil foi acoplado a um tubo de aço e este foi inserido na retorta até a boca do cadinho, conforme é visto na Figura 22.

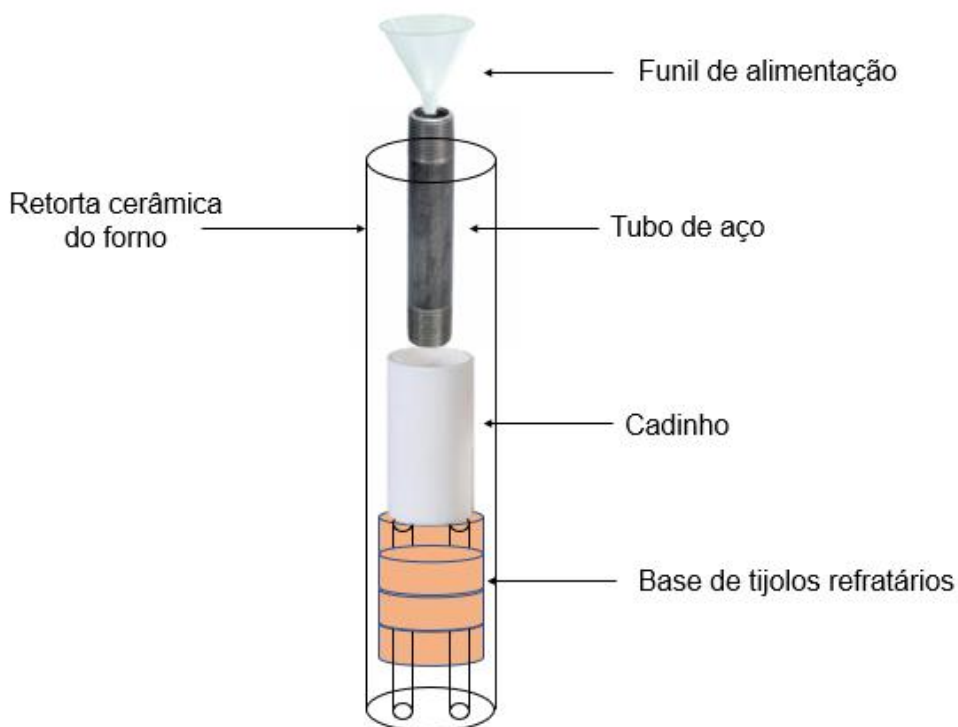


Figura 22 - Esquematização do modo de adição do silício metálico e do fundente à carga dentro do forno.

Dessa forma, o funil era alimentado com silício metálico e fundente e então, a carga no cadinho era agitada com uma vareta de alumina para homogeneização. A influência da massa de silício foi analisada nos ensaios descritos na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros dos ensaios de tratamento ferro silício para avaliação da massa de silício metálico adicionada.

Ensaio	Silício metálico (g)	CaF₂ (g)	Na₂CO₃ (g)	Tempo de patamar (min)
Si-0	0	0	0	30
Si30-20Na₂CO₃	30	0	20	30
Si40-20Na₂CO₃	40	0	20	30
Si45-20Na₂CO₃	45	0	20	90
Si50-20CaF₂	50	20	0	30
Si65-20CaF₂	65	20	0	30
Si80-6Na₂CO₃	80	0	6	60
Si100-6Na₂CO₃	100	0	6	60

Também foram realizados testes fixando-se o valor de silício metálico em 65g e variando-se a massa e o tipo de fundente utilizado entre fluorita e barrilha, como mostra a Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros dos ensaios de tratamento ferro silício para avaliação da adição de CaF₂ e Na₂CO₃.

Ensaio	Silício metálico (g)	CaF₂ (g)	Na₂CO₃ (g)	Tempo de patamar (min)
Si65-6Na₂CO₃	65	0	6	30
Si65-20Na₂CO₃	65	0	20	30
Si65-6CAF₂	65	6	0	30
Si65-20CAF₂	65	20	0	30

Por último, foi analisado se havia alguma diferença entre a temperatura de retirada do cadinho e resfriamento ao ar, conforme é mostrado na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros dos ensaios de tratamento ferro silício para avaliação da temperatura de retirada do cadinho de dentro do forno.

Ensaio	Silício metálico (g)	CaF ₂ (g)	Tempo de patamar (min)	Resfriamento
Si65-900	65	6	30	Dentro do forno até 900, seguido ao ar.
Si65-1150	65	6	30	Dentro do forno até 1150, seguido ao ar.

4.3.2 Tratamento de ferro silício em forno de indução

Foram realizados dois ensaios de tratamento do resíduo de ferro, silício e estanho em forno de indução nas dependências do Instituto de Pesquisas Tecnológicas. O objetivo dos ensaios em forno de indução foi aproveitar a agitação acarretada pelas correntes induzidas na carga metálica devido ao campo eletromagnético gerado no aquecimento. Nestes ensaios a remessa de ferro estanho foi analisada quanto à composição química de ferro, estanho e silício para novamente realizar o cálculo de massa de silício necessária para o ensaio.

Para os dois ensaios foram realizados vazamentos da carga do forno em uma lingoteira, em contraste com a solidificação dentro do cadinho feita nos ensaios no forno de resistência elétrica. Os dois ensaios foram feitos com a mesma massa de resíduo e de silício metálico (130g Si/1000g resíduo) e a diferença foi na escória sintética formulada. Para um dos ensaios utilizou-se uma mistura de cal, alumina e fluorita e o mesmo foi chamado de "IPT-MIX". Ao segundo ensaio só foi adicionado fluorita e o mesmo foi nomeado de "IPT-CAF₂". Os parâmetros dos ensaios são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros dos ensaios realizados em forno de indução no IPT.

Ensaio	Massa de resíduo (g)	Silício metálico (g)	CaO (g)	Al ₂ O ₃ (g)	CaF ₂ (g)	Temperatura de vazamento (°C)
IPT-MIX	1000	130	25,0	9,4	6,0	1422
IPT-CAF₂	1000	130	-	-	50	1350

No ensaio IPT-MIX a carga foi misturada e introduzida no forno pelo topo, quando o mesmo já estava na temperatura desejada de 1350°C. Devido à mistura de fluxantes adicionada, o forno foi levado até a temperatura de 1400°C para tentativa de total fusão da escória formada. Após 34 minutos do carregamento inicial da carga no forno, ocorreu o vazamento, com a escória com aspecto pastoso. A temperatura de vazamento foi de 1422 °C. No ensaio IPT-CAF₂, da mesma forma, a carga foi misturada e introduzida no forno (já aquecido) pelo topo, quando o mesmo estava na temperatura desejada de 1350°C. Neste ensaio, a temperatura não foi variada e o vazamento ocorreu 25 minutos após o carregamento a 1350°C. Nos dois ensaios a vazão de argônio foi mantida constante a 8L/min. Os cadinhos utilizados foram de grafite.

Na Figura 23.a é possível identificar o forno de indução, enquanto na Figura 23.b é possível identificar a solidificação da carga do ensaio IPT-CAF₂ na lingoteira e na Figura 23.c observa-se o operador realizando o vazamento da carga do ensaio IPT-CAF₂.

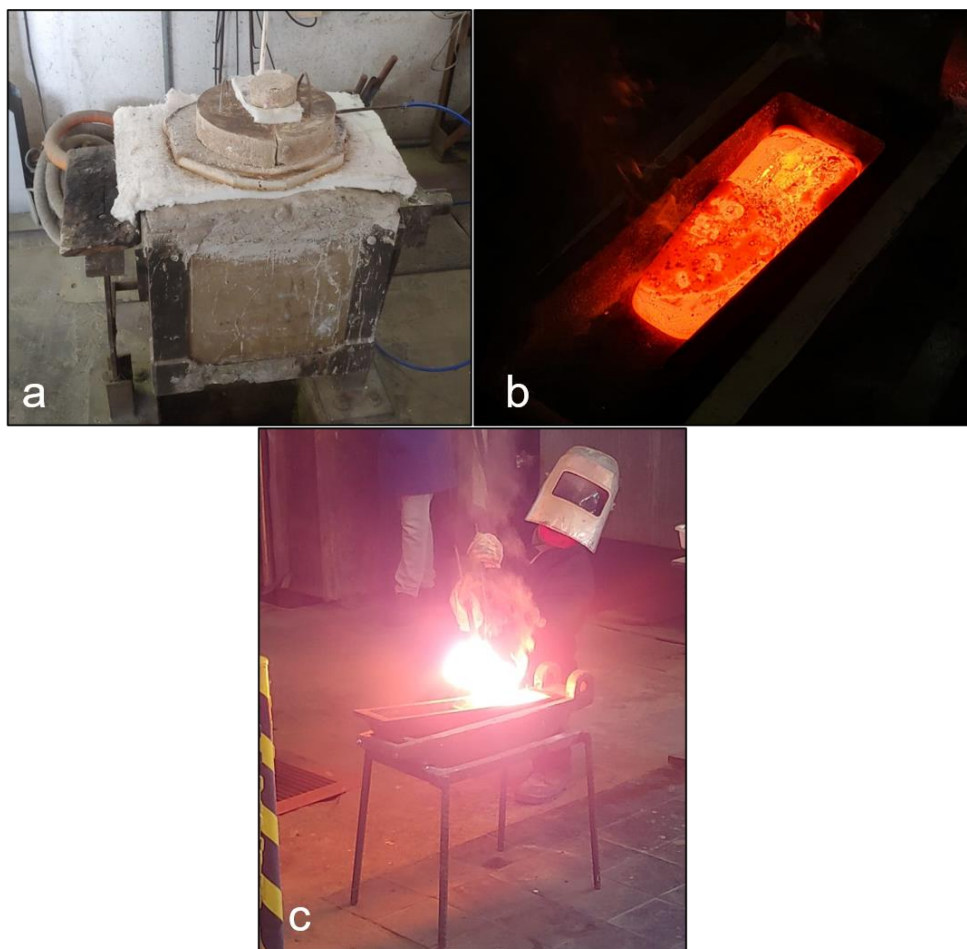


Figura 23 – a) Forno de indução utilizado para os ensaios no IPT; b) Solidificação do ensaio IPT-CAF₂ em lingoteira; c) Vazamento da carga do ensaio IPT-CAF₂

4.3.3 Eficácia do processo pela quantificação de estanho metálico recuperado

O método utilizado para medir a eficácia dos ensaios foi a determinação da quantidade, em massa, de estanho metálico que pôde ser obtido do bloco solidificado, em comparação com a massa de estanho total inicial, após reaquecimento do mesmo a 500°C. Ou seja, após os tratamentos de ferro silício, os cadinhos foram cominuídos e a carga metálica solidificada foi reaquecida em mufla em um cadinho cerâmico a 500°C com a parte inferior voltada para baixo. A representação esquemática do processo é exemplificada na Figura 24.

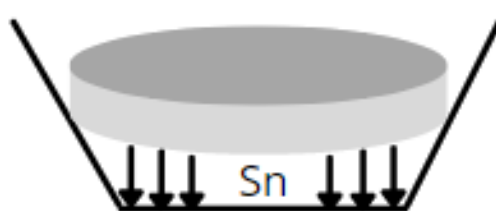


Figura 24 - Diagrama esquemático do modo de obtenção de estanho metálico do material solidificado após os ensaios do tratamento com silício

Na temperatura indicada, somente o estanho estaria fundido ($P_f = 232^\circ\text{C}$) e assim, por diferença de densidade e de fase, foi possível recuperá-lo em parte e pesar a massa obtida. A porcentagem de recuperação do estanho foi definida como a razão da massa obtida do metal após o reaquecimento do bloco pela massa inicial de estanho no resíduo, conforme é mostrado na Equação 20.

$$\% \text{ recuperação} = \frac{\text{massa de estanho metálico obtido}}{\% \text{Sn} * \text{massa do resíduo inicial}} * 100 \quad (20)$$

Além da quantificação do estanho, para os dois maiores teores de recuperação do metal nos ensaios exploratórios no forno de resistência e para os dois ensaios em forno de indução, realizou-se um corte na seção transversal do bloco solidificado para embutimento e posterior análise de MEV-EDS a fim de verificar o teor de silício na liga formada. Sempre nas composições químicas obtidas por EDS com mais elementos além de ferro e silício, os teores de silício das fases intermetálicas Fe-Si foram normalizados considerando somente os teores de ferro e silício para 100%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição química do resíduo

Os resultados dos procedimentos de digestão em micro-ondas podem ser visualizados na Tabela 17.

Tabela 17 – Percentual de digestão do resíduo de Fe-Si-Sn nos ensaios realizados no digestor micro-ondas.

Procedimento	Massa de amostra (g)	Volume dos ácidos (mL)	Percentual de digestão (%)
1	0,3	10mL HCl	54
2	0,3	10mL HNO ₃	20
3	0,3	9mL HCl + 3mL HNO ₃	60
4	0,2	6mL HCl + 2mL HNO ₃ + 2mL HF	85
5	0,2	6mL HNO ₃ + 2mL H ₂ O ₂ + 2mL HF	92
6	0,3	10mL H ₂ SO ₄ + 9mL HCl + 3mL HNO ₃ + 5mL HF	95
7	0,3	5mL H ₂ SO ₄ + 5mL H ₃ PO ₄ + 9mL HCl + 3mL HNO ₃ + 8mL HF	93
8	0,15	10mL H ₂ SO ₄ + 9mL HCl + 3mL HNO ₃ + 8mL HF	95
9	0,10	10mL H ₂ SO ₄ + 9mL HCl + 3mL HNO ₃ + 8mL HF	94

Foram obtidas digestões com mais de 90% de eficácia para colocar o resíduo em solução para análise em via úmida. De acordo com os percentuais de digestão calculados na Tabela 17, escolheu-se o procedimento 6 com 95% de eficácia para ser utilizado na determinação da composição química do resíduo via ICP-OES, com exceção do silício e do carbono. Dessa forma, este método foi repetido e a composição química foi estabelecida, como mostra a Tabela 18. O teor de silício foi determinado por Fluorescência de raios X por meio do método de pastilha prensada.

Tabela 18 - Composição química do resíduo de Fe-Si-Sn.

Elemento	C ^(a)	Fe	Nb	Sn ^(b)	Si	Zr	P	Ta	Ti	U	Th
Teor (%)	2,0	50,7	10,7	9,8	5,0	2,0	1,7	0,9	0,4	0,5	0,3

^(a)Teor calculado pelo analisador de carbono inorgânico total

^(b)Teor calculado por fluorescência de raios X após digestão em chapa de aquecimento

As partículas residuais de todas as digestões foram analisadas no MEV quanto à composição química. Para os procedimentos com mais de 90% de digestão não foram encontradas partículas contendo nióbio, ferro, alumínio, cálcio, fósforo, carbono, tântalo, titânio, urânio ou tório. Algumas partículas contendo estanho e oxigênio foram encontradas, o que pode ser devido à presença de óxido de estanho nas inclusões de escória. Entretanto, quase todas as partículas apresentavam silício, zircônio e oxigênio na composição.

Na Figura 25 e na Figura 26 é possível visualizar o MEV e o espectro EDS de uma partícula residual da digestão do resíduo, respectivamente. As partículas estão em destaque em coloração branca sobre as fibras do papel de filtro, de coloração mais escura.

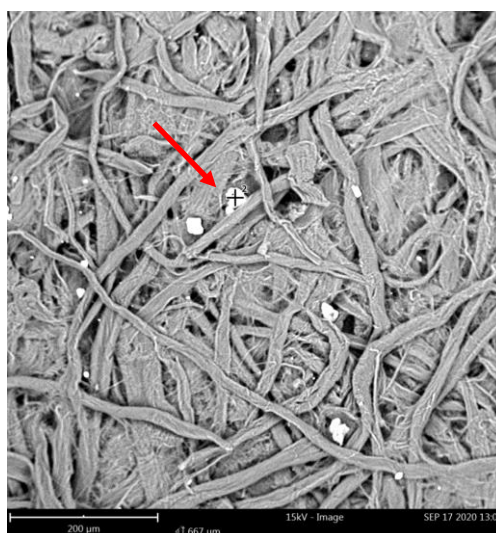


Figura 25 - Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura identificando uma partícula contendo silício, zircônio e oxigênio, resistente ao procedimento de digestão do resíduo de Fe-Si-Sn.

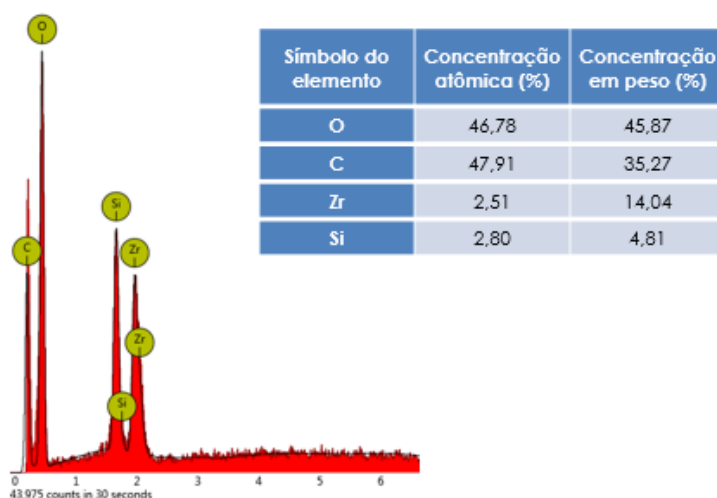


Figura 26 - Espectro EDS de uma partícula de silício, zircônio e oxigênio resistente ao procedimento de digestão do resíduo de Fe-Si-Sn.

É possível notar a presença de silício, zircônio e oxigênio, além do carbono devido às fibras do papel de filtro. Não foi obtido material suficiente para realizar a difratometria de raios X para determinação das fases presentes.

O teor de estanho foi determinado por digestão em chapa de aquecimento, conforme procedimento descrito no tópico 3.2.2. O resíduo da digestão foi analisado por difratometria de raios X e também no MEV para verificação de possíveis fases e partículas de estanho residuais. A Figura 27 mostra o padrão de difração de raios X do resíduo da digestão, onde é possível verificar que não há presença de picos relacionados à fase de estanho metálico. Dessa forma, o procedimento utilizado conseguiu colocar em solução o estanho, enquanto não atacou as fases de carboneto de nióbio, SiO_2 e ZrO_2 .

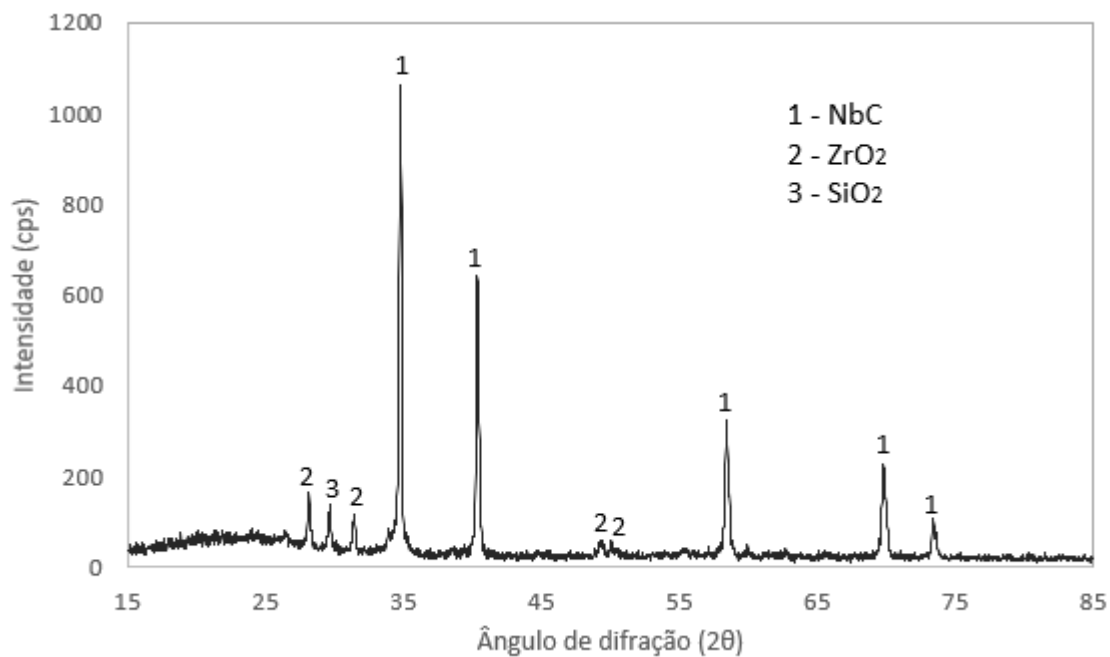


Figura 27 – Espectro de difração de raios X do resíduo da digestão da amostra de Fe-Si-Sn.

A Figura 28 mostra o espectro de EDS de uma área da parcela não digerida do resíduo demonstrando a presença de elementos como nióbio, silício, carbono, zircônio e alumínio, enquanto não aparecem picos relacionados ao estanho. As análises de DRX e MEV em conjunto dão fortes evidências que todo o estanho do resíduo foi colocado em solução.

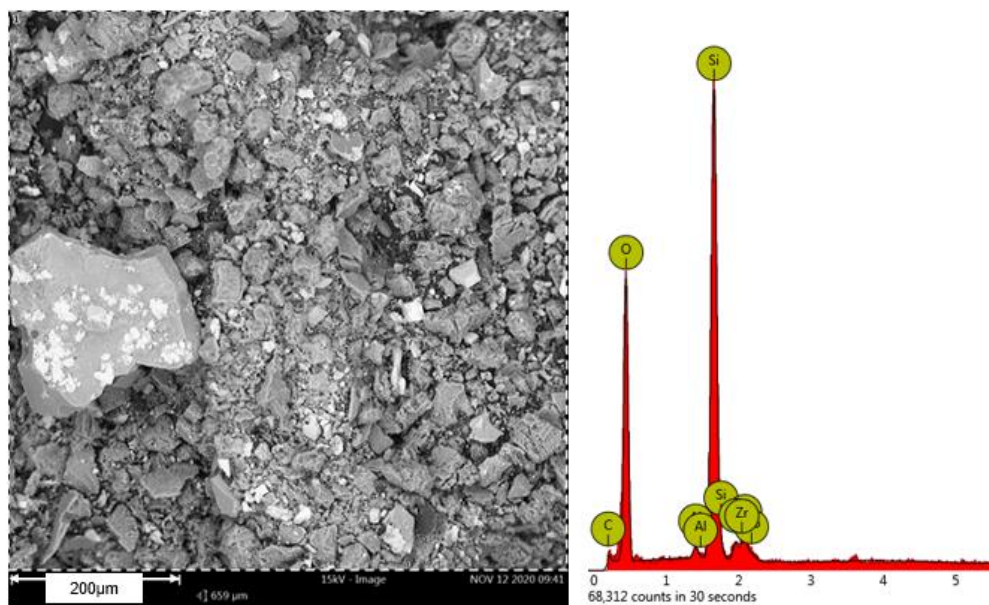


Figura 28 – Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura e o respectivo espectro EDS do resíduo da digestão em chapa da amostra de Fe-Si-Sn. Análise de área.

5.2 Fases minerais presentes

O espectro de difração de raios X do resíduo e a identificação das fases presentes são mostrados na Figura 29.

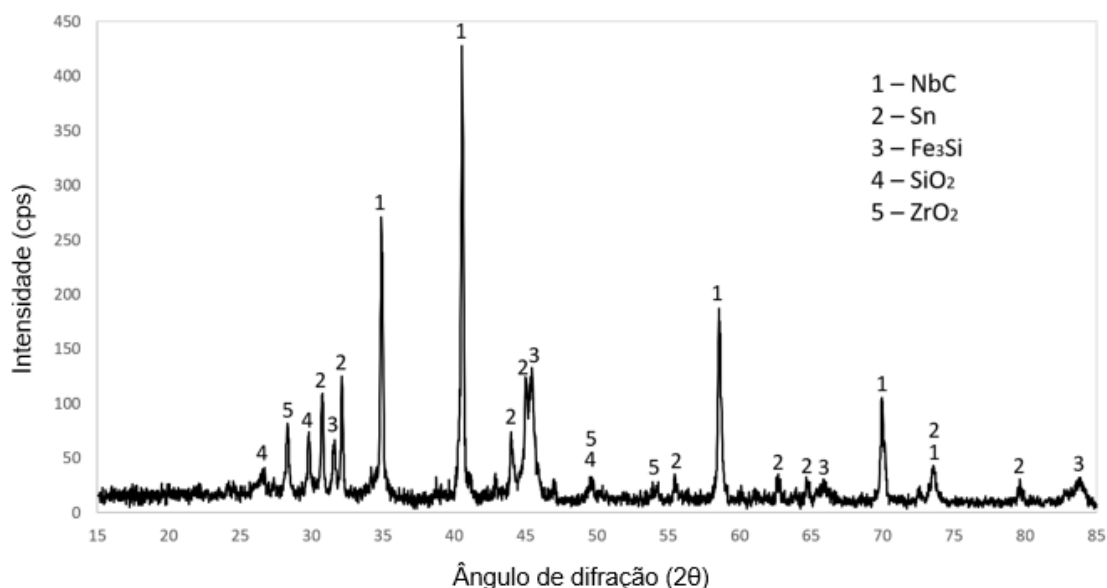


Figura 29 – Espectro de difração de raios X do resíduo de Fe-Si-Sn.

Nota-se a presença de uma fase contendo ferro e silício, Fe_3Si , devido ao tratamento de ferro silício o qual o resíduo foi submetido. O estanho é identificado na forma metálica. As condições do forno geram uma fase de carboneto de nióbio, NbC. A sílica identificada é proveniente tanto da oxidação do silício metálico na atmosfera do forno, quanto de inclusões de escória, sendo este último também responsável pelo aparecimento de partículas de ZrO_2 .

5.3 Determinação de estanho por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 30 mostra o resultado da análise térmica de DSC para o resíduo. É possível notar o início de um pico endotérmico próximo à temperatura de 225°C . Este valor de temperatura de início da reação observada pode ser determinado pelo software do equipamento de DSC e é calculado a partir do ponto de interseção das retas tangentes à linha de base (extrapolada) e ao ponto de maior inclinação do pico. A temperatura de fusão do estanho metálico puro é de 232°C e, dessa forma, o pico foi associado ao processo de fusão deste elemento na forma de metal. A diferença de temperatura entre o início da fusão teórica (232°C) e o observado (225°C) pode estar relacionada aos fatores que influenciam o início e formato do pico em uma análise de

DSC, tais como a matriz da amostra, vazão de gás, massa de amostra e taxa de aquecimento, por exemplo (BERNAL et al., 2002).

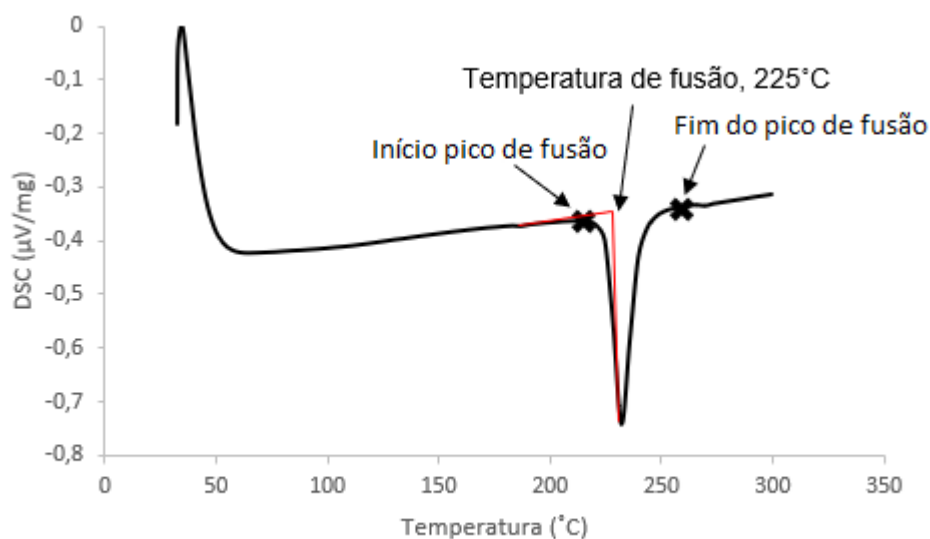


Figura 30 – Análise de DSC do resíduo de Fe-Si-Sn identificando o início e o fim do pico endotérmico e a temperatura de fusão relacionada ao processo de fusão do estanho metálico.

5.4 Morfologia e composição química das partículas do resíduo por MEV-EDS

A observação do resíduo no MEV foi realizada de forma a complementar a análise de difração de raios X. Uma alíquota proveniente após a moagem em moinho de rolos (ver Fig. 12) foi selecionada e partículas de aspectos diferentes foram embutidas na mesma resina de baquelite, conforme é mostrado na Figura 31.

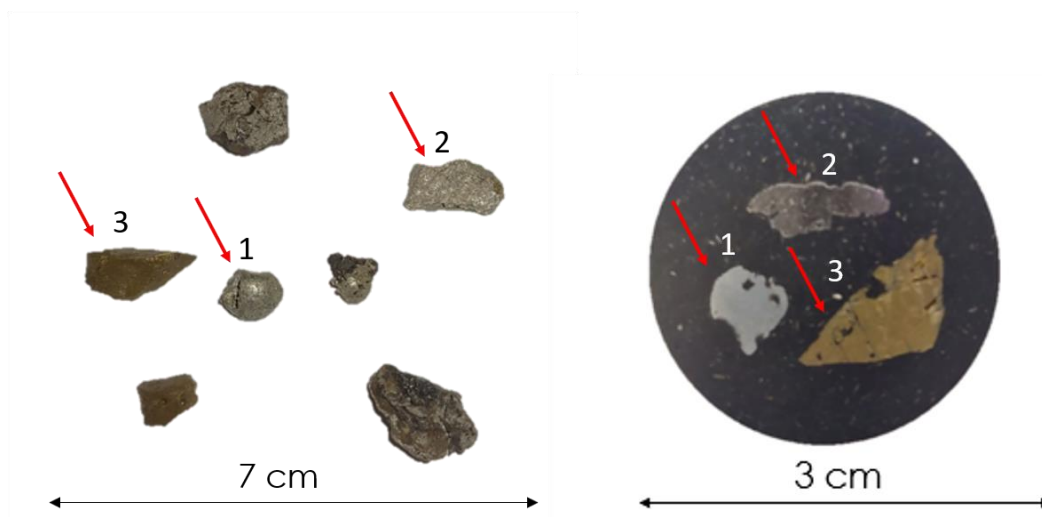


Figura 31 – Embutimento de diferentes partículas do resíduo de Fe-Si-Sn analisado.

A partícula 1 foi identificada como estanho metálico, conforme é possível observar a partir da imagem de MEV e o espectro EDS de área na Figura 32. Dessa forma, em conjunto com as análises de DRX e DSC, o MEV também fornece indícios que o estanho está majoritariamente presente na forma metálica.

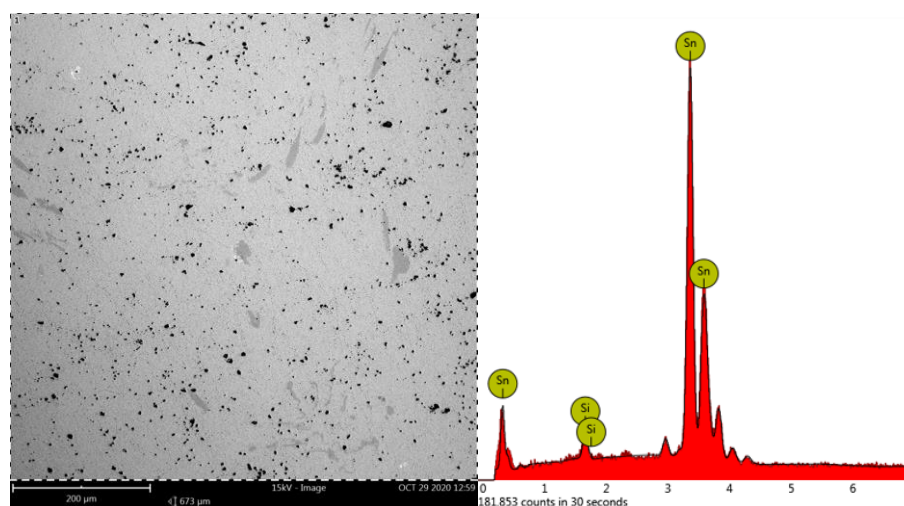


Figura 32 – Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura de área de uma partícula de estanho do resíduo selecionada para embutimento metalográfico e o respectivo espectro de EDS.

A partícula 2 (Figura 31) é a base da composição química do resíduo e pode ser vista na imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura presente na Figura 33. É

possível identificar partículas de carboneto de nióbio (coloração cinza claro, ponto 2) e outras de estanho (coloração branca, ponto 1), como mostra os espectros de EDS destes pontos na Figura 34. Tais fases estão envoltas por uma matriz composta de ferro e silício na proporção atômica de 3 átomos de ferro para um de silício (ponto 3, Figura 33), corroborando a fase Fe_3Si identificada pela difratometria de raios X. Além disso, uma vez que os elementos ferro e silício estão presentes somente nesta fase na partícula, é possível normalizar a composição em massa dos mesmos para 100%, resultando em uma liga contendo 86,5% de ferro e 13,5% de silício. Assim, estima-se que as partículas de ferro silício, como recebidas, estejam com esta composição média, ainda longe do teor ótimo (23 – 25% silício) para melhor separação do estanho no processo.

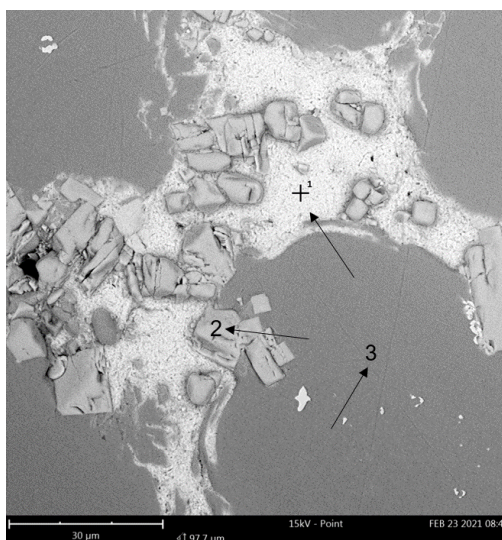


Figura 33 – Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura identificando a presença de uma matriz de ferro silício com partículas de carboneto de nióbio e estanho.

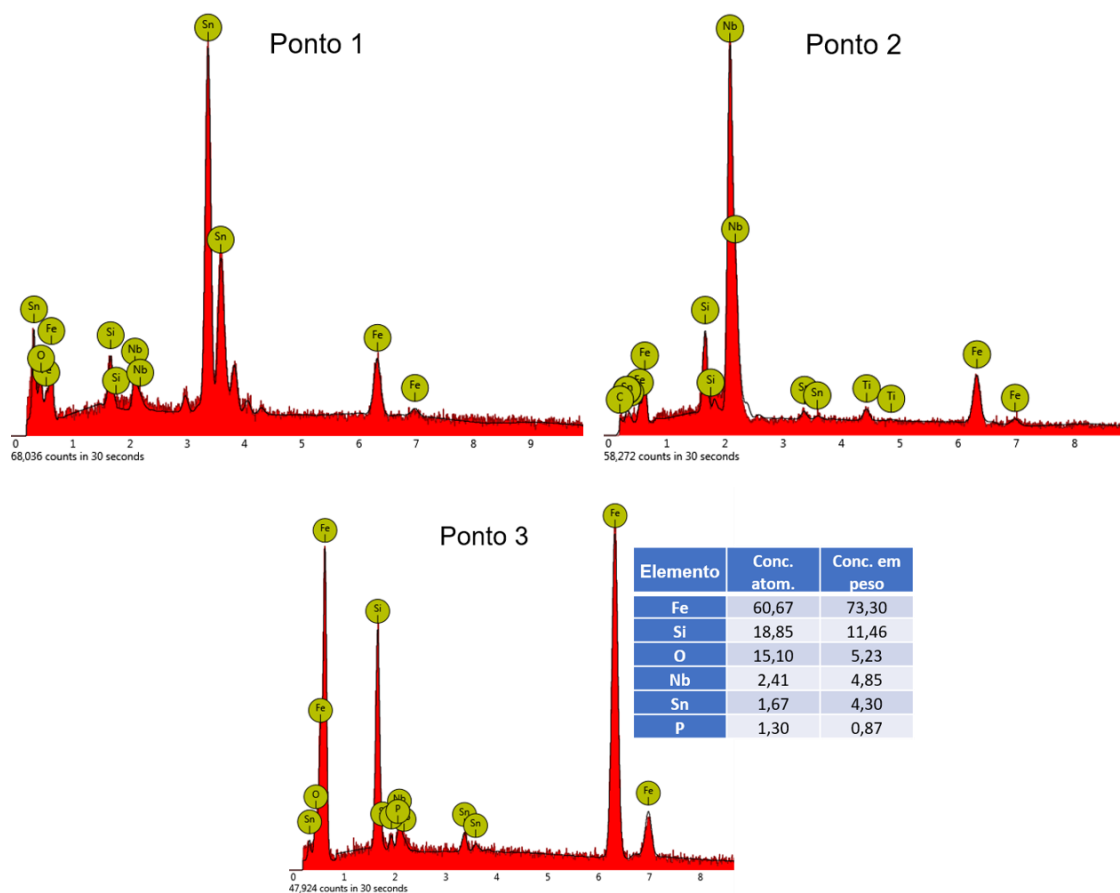


Figura 34 – Espectros de EDS dos pontos 1, 2 e 3 presentes no resíduo de Fe-Si-Sn, identificados na imagem de elétrons retro-espalhados na Figura 33.

A partícula 3 (Figura 35) foi identificada como inclusão de escória, contendo diversos óxidos presentes comumente na escória estanífera: SiO_2 , ZrO_2 , CaO , FeO , entre outros.

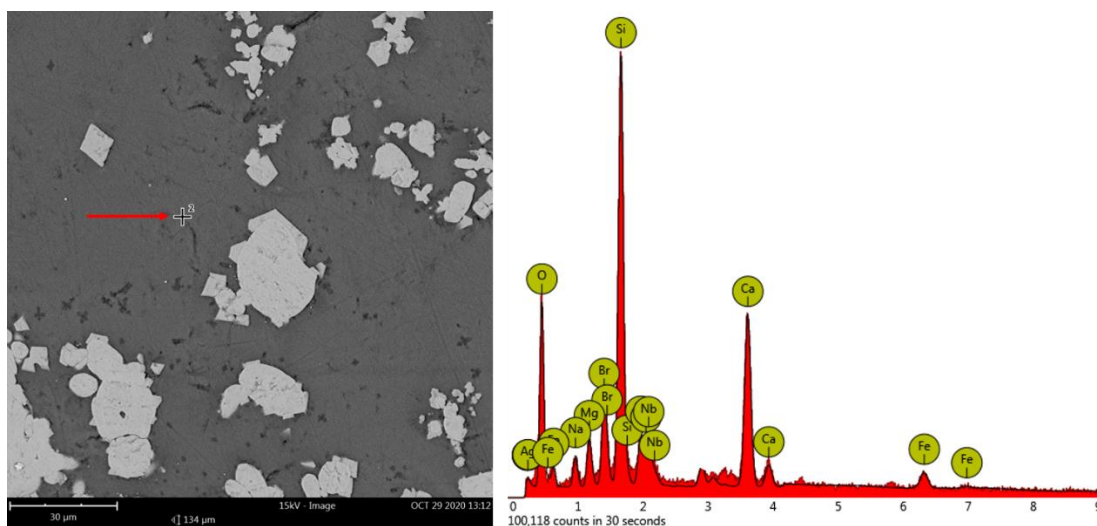


Figura 35 - Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura pontual de uma partícula de escória do resíduo selecionada para embutimento metalográfico e o respectivo espectro de EDS.

5.5 Estimativa do tamanho médio das partículas de estanho na liga de ferro e silício

O estudo do grau de liberação de um composto é extremamente importante no setor mineral para as operações de tratamento de minérios, visando a separação do elemento de interesse da ganga. Essa mesma ideia foi aplicada para estimativa do tamanho médio das partículas de estanho presentes no resíduo de Fe-Si-Sn.

Apesar de atualmente as técnicas para determinação do grau de liberação serem majoritariamente computacionais, técnicas visuais ainda são utilizadas, como o método Gaudin (1939), por exemplo. Dessa forma, por meio de 10 imagens analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura, foi realizada a medida das partículas de estanho presentes e o tamanho médio das mesmas foi estimado. O estudo realizado foi feito sem seguir um procedimento específico, de forma que deve se ter cuidado ao chama-lo de “grau de liberação” do estanho. Entretanto, diante da necessidade de moagem para tentativa de recuperação do estanho metálico em ensaio de separação magnética, foi necessário estimar a granulometria necessária para moer na tentativa de liberar o estanho.

Uma das imagens realizadas com as respectivas medidas é mostrada na Figura 36. As partículas de estanho aparecem com coloração branca, em contraste com a

liga de ferro silício e as partículas de carboneto de nióbio, como já foi mostrado no tópico 4.3 (Ver Figura 33). A média encontrada das partículas foi de 33 μm .

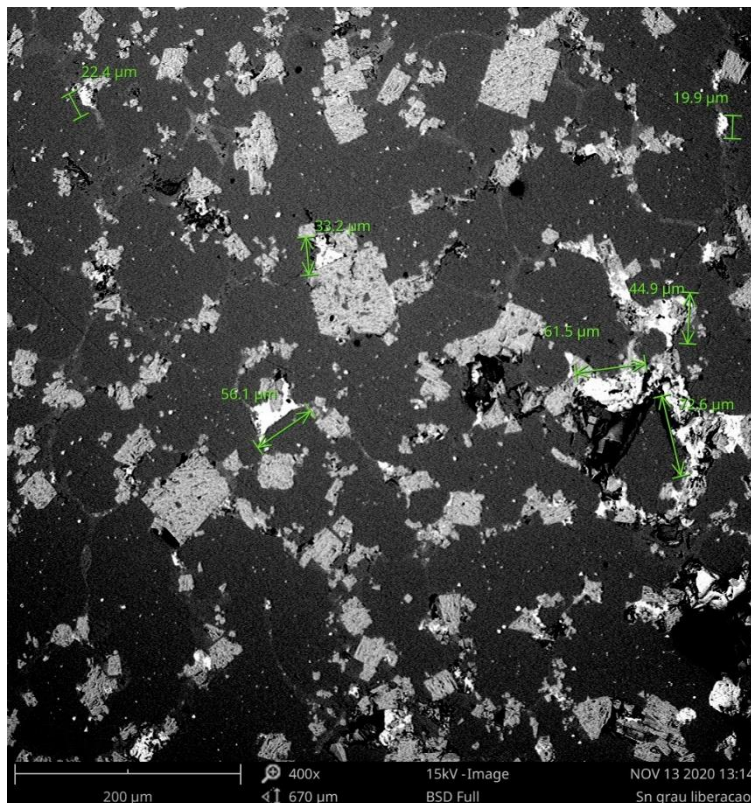


Figura 36 – Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura para estimativa do tamanho médio das partículas de estanho no resíduo de Fe-Si-Sn.

5.6 Separação magnética

5.6.1 Análise química e balanço de massa do estanho

A composição química dos produtos do ensaio de separação magnética é mostrada na Tabela 19. Os teores dos elementos foram obtidos após digestão em micro-ondas e análise química no ICP-OES, conforme procedimento 6 descrito anteriormente na Tabela 17.

Tabela 19 – Composição química dos elementos do resíduo inicial e dos produtos da separação magnética.

	C	Fe	Nb	Sn	Zr	Ta	U	Th
Pré separação	2,0	51,4	11,1	9,5	1,8	0,9	0,43	0,26
Fração magnética	1,7	57,8	10,2	11,0	0,6	0,7	0,36	0,10
Fração não magnética	2,8	20,1	14,0	8,8	6	1,1	0,53	1,0

O estanho concentrou na fração não magnética, como era esperado e passou de 9,5% para 11%. Acredita-se que houve arraste de partículas de estanho para a fração magnética, uma vez que esta é a principal fase do resíduo. Nota-se que o teor de ferro diminuiu consideravelmente na fração não magnética, passando de 51,4% para 20,1% enquanto elementos de fases diamagnéticas e paramagnéticas como nióbio e zircônio foram concentrados nessa mesma fração. A principal hipótese para a concentração de estanho na fração não magnética não ter sido superior ao valor apresentado é pela não liberação das partículas de estanho do ferro silício e o arraste das mesmas.

Além do teor, foi importante realizar o balanço de massa do estanho no processo e calcular seu percentual de recuperação nas frações obtidas, como mostra a Tabela 20.

Tabela 20 – Balanço de massa do estanho após ensaio em separação magnética.

	Massa (g)	Fração em massa (%)	Teor de estanho (%)	Massa de estanho (g)	Recuperação de estanho (%)
Resíduo inicial	398	-	9,5	37,8	-
Fração não magnética	94	23,6	11	10,3	27,2
Fração magnética	300	75,4	8,8	26,4	69,8
Perdas (%)	1	1	-	2,9	2,9

Assim, pelo processo de separação magnética realizado, foi possível recuperar 27% do estanho inicial na alíquota da fração não magnética, em um total de 23,6% da massa inicial.

5.6.2 Difratomia de raios X dos produtos da separação magnética

A Figura 37 compara o espectro de difração de raios X do resíduo antes da separação magnética com os padrões obtidos para a fração magnética e não magnética. Como esperado, na fração não magnética os picos das fases de NbC, SiO₂, ZrO₂ apresentam maior intensidade quando comparado aos outros. Já na fração magnética, os picos da fase ferromagnética Fe₃Si são intensificados. O objetivo do ensaio foi a concentração de estanho na fração não magnética, entretanto, é possível observar difratogramas praticamente idênticos.

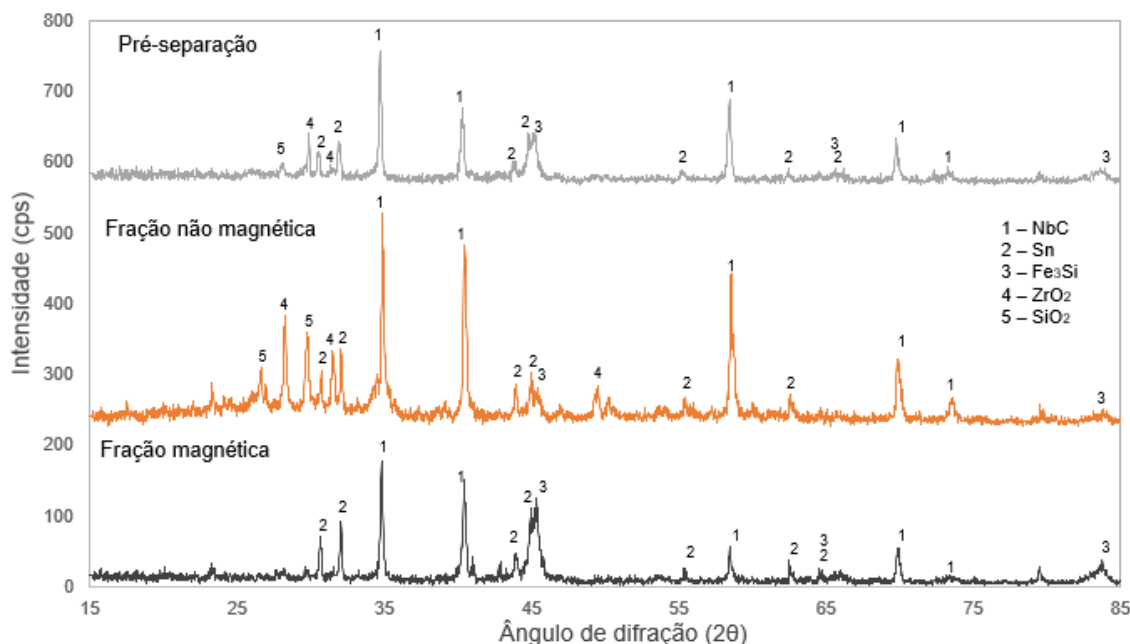


Figura 37 – Comparação do padrão de difração de raios X do resíduo de Fe-Si-Sn antes da separação magnética e depois.

5.7 Resultados do ensaio de tratamento ferro silício em forno de resistência

A caracterização do material mostrou que o estanho está presente no resíduo de duas maneiras: parte já está liberada mecanicamente da liga na forma metálica e parte ainda está presente em uma liga de ferro silício, proveniente do tratamento da liga cabeça-dura (FeSn). A partir dos teores encontrados na análise química de estanho (9,8%), ferro (50,7) e silício (8,7%), realizou-se a normalização dos teores para 100% e o ponto resultante foi esquematizado no diagrama ternário Fe-Si-Sn a 1350°C. As coordenadas calculadas foram de 74% de ferro, 14% de estanho e 13% silício. Assim, foi calculada a massa teórica, correspondente a 70 gramas de silício, necessária para máxima liberação de estanho metálico, calculado pela regra da alavanca em diagramas ternários, conforme descrito no tópico 2.2 da metodologia.

5.7.1 Ensaios exploratórios

A Tabela 21 mostra o percentual de recuperação de estanho para os cinco ensaios. Nota-se que os ensaios E0,5C-10CAF2 e E0,5C-10NA2CO3 foram os únicos

a obter um percentual próximo a 40%. Assim, o ensaio E0,5C-10CAF2 foi escolhido e utilizado para realização de análises de MEV e DSC da liga formada.

Tabela 21 – Teor de recuperação do estanho metálico para os ensaios de tratamento do resíduo de Fe-Si-Sn com silício metálico.

Ensaio	Recuperação de estanho metálico (%)
T6S-0CAF2	5,8
T6S-5CAF2	10,5
E6S-10CAF2	2
E0,5C-10CAF2	35,1
E0,5C-10NA2CO3	37,9

Os dois ensaios realizados sob agitação e com excesso de silício, E0,5C-10CAF2 e E0,5C-10NA2CO3, obtiveram o maior percentual de recuperação do estanho. A agitação mostrou ter um papel primordial para a reação e separação das fases no cadinho, de forma que os ensaios subsequentes foram sempre realizados sob agitação.

5.7.1.1 Ensaio E0,5C-10CAF2

A Figura 38 mostra o bloco de resíduo solidificado e a camada de escória formada durante o ensaio E0,5C-10CAF2.

Vista parte superior



Figura 38 – Vista superior do bloco de resíduo solidificado e a respectiva camada de escória formada durante o ensaio E0,5C-10CAF2 do tratamento do resíduo de Fe-Si-Sn com silício.

A Figura 39 mostra a parte inferior do bloco antes e após aquecimento em mufla a 500°C. É possível notar pequenos “buracos” onde o estanho foi recuperado no estado fundido. No estado solidificado foi possível observar pequenos pontos de coloração prateada, mas somente ao realizar o aquecimento conseguiu-se recuperar parte do estanho que, por diferença de densidade, ficou alojado na parte inferior da liga solidificada. A Figura 40 mostra a massa de estanho recuperada.

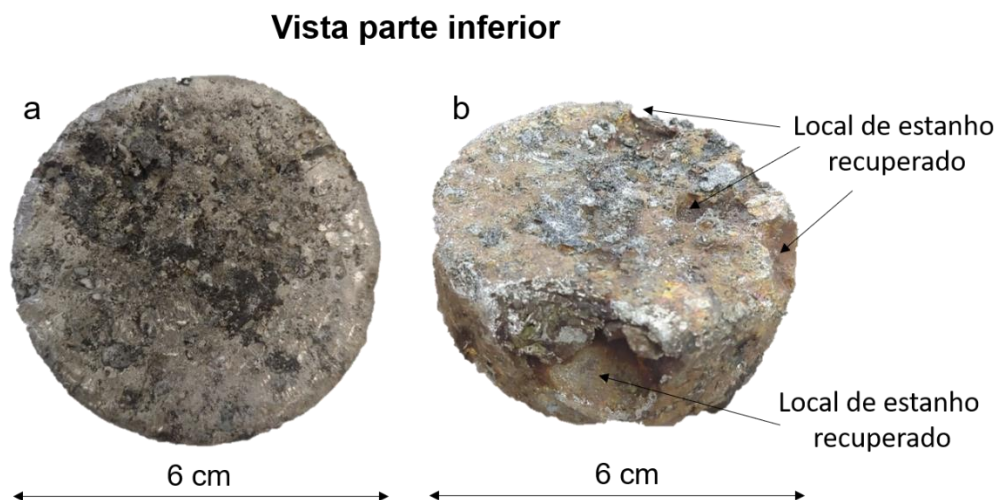


Figura 39 – a) Visão da parte inferior do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10CAF2 antes do reaquecimento em mufla; b) Visão da parte inferior do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10CAF2 após reaquecimento em mufla e recuperação do estanho;

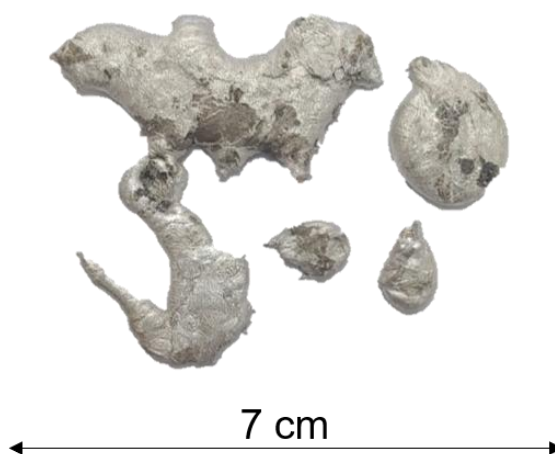


Figura 40 – Massa de estanho recuperada após reaquecimento do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10CAF2

O bloco solidificado foi cortado ao meio para análise de MEV-EDS, conforme é mostrado na Figura 41.



Figura 41 – Corte de regiões do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10CAF2 para análises de MEV-EDS e DRX.

A Figura 42 mostra a imagem de MEV e a identificação de duas fases distintas de ferro e silício, com os respectivos espectros de EDS. A Tabela 22 mostra a composição química das duas fases e da região compreendendo as mesmas.

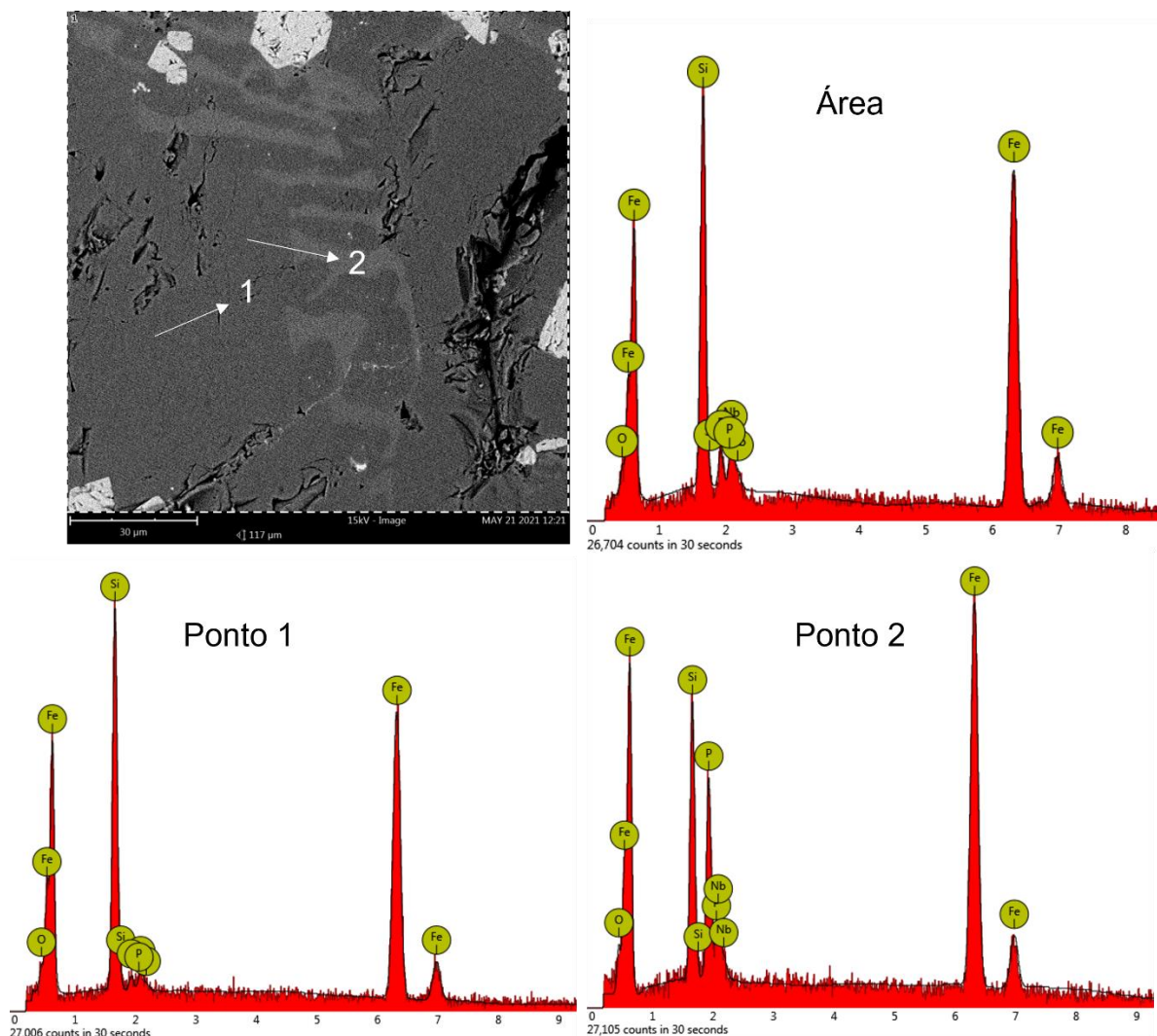


Figura 42 – Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10CAF2 com o respectivo espectro de EDS da área e dos pontos 1 e 2 demarcados. Identifica-se a presença de duas fases de ferro e silício.

Tabela 22 – Composição química obtida por EDS das fases de ferro silício do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10CAF2.

	Elementos (% em massa)				
	Fe	Si	Nb	O	P
Área	69,75	17,87	7,26	3,00	2,13
Ponto 1	71,48	20,94	3,46	3,02	1,10
Ponto 2	68,11	10,77	8,12	4,60	8,40

O ponto 1, compreendido na fase de coloração mais escura, apresenta teor de silício, após normalização dos dois elementos para 100%, de 22,6%. Já o ponto 2 diz respeito a uma fase com 13,6% de silício. A análise de região compreendendo as duas fases mostra um teor de silício intermediário e dessa forma, a fase ferro silício solidificada apresenta uma composição normalizada próxima a 79,6% de ferro e 20,4% de silício. Assim, entendeu-se que ainda era necessário adicionar uma massa maior de silício para tentar alcançar o valor de 25% em massa de silício na liga.

5.7.1.2 Ensaio E0,5C-10NA2CO3

A Figura 43 mostra a vista lateral e inferior do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10NA2CO3. A escória, por ser menos densa que o restante da liga, pode ser vista na parte superior do bloco.



Figura 43 – a) Visão lateral do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10NA2CO3 mostrando a fase de escória e a fase de ferro silício solidificada; b) Visão inferior do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10NA2CO3.

Na Figura 44 é mostrado o bloco após aquecimento e a massa de estanho recuperada. Neste caso, o estanho apresenta uma coloração amarelada em algumas regiões, o que pode ser devido à presença de contaminantes. Para comercialização do estanho no estado refinado, técnicas de purificação precisariam ser empregadas após o tratamento pirometalúrgico.

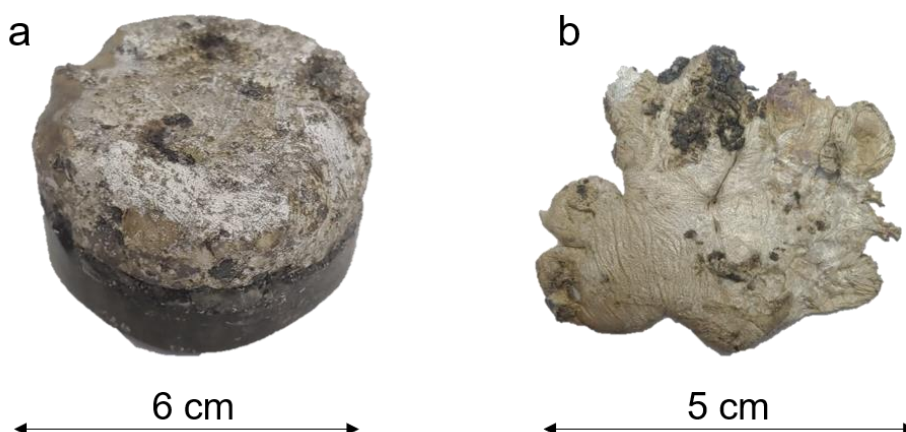


Figura 44 – a) Visão da parte inferior do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10NA2CO3 após reaquecimento em mufla e recuperação do estanho; b) Massa de estanho recuperada no ensaio E0,5C-10NA2CO3

Da mesma forma, o bloco do ensaio foi cortado e analisado no MEV-EDS. A Figura 45 mostra uma imagem realizada no MEV e a composição química obtida por EDS da respectiva área e dos pontos 1 e 2 demarcados. É possível notar duas fases distintas de ferro silício que foram formadas durante a solidificação (pontos 1 e 2), além de estanho (coloração branca).

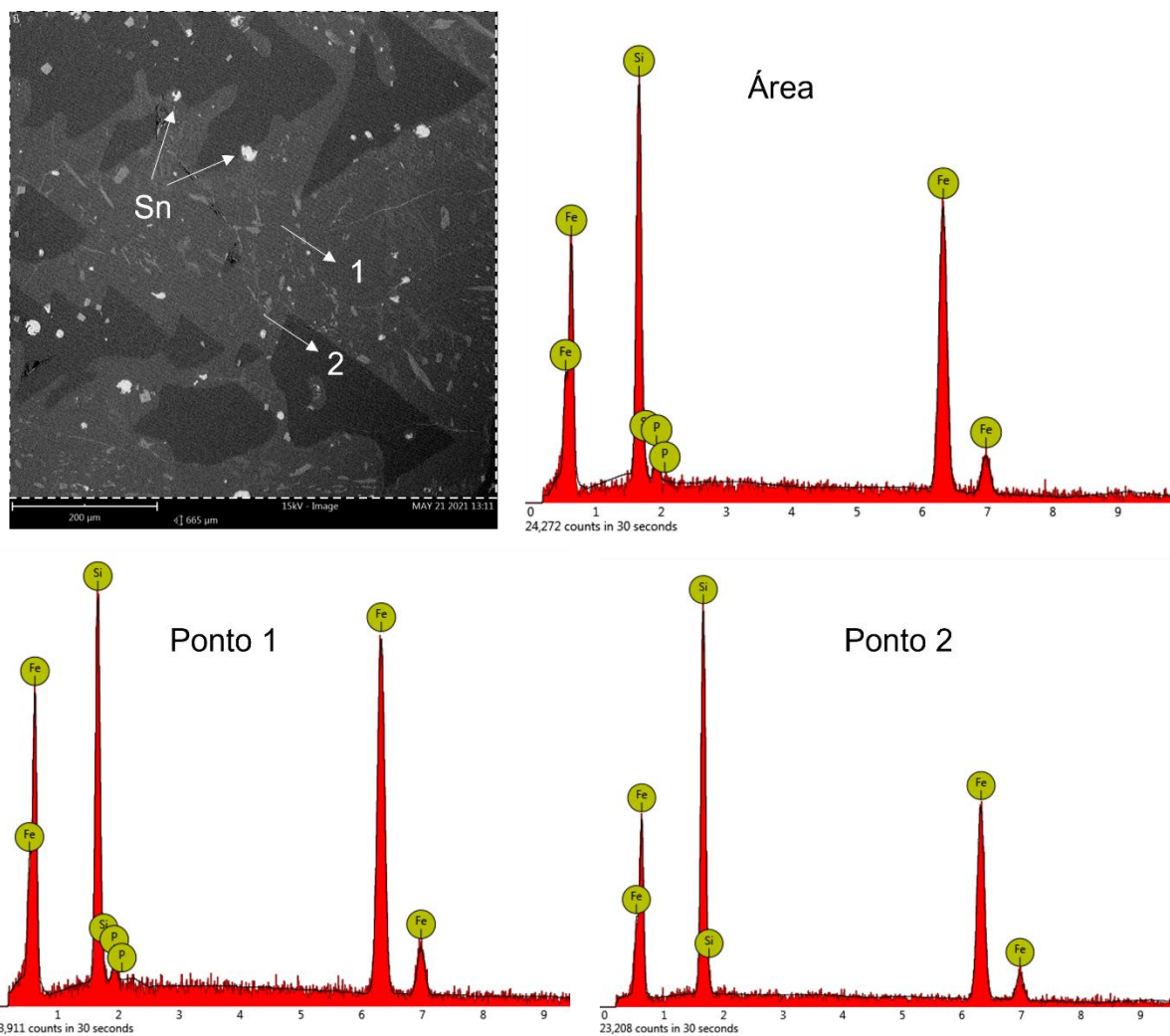


Figura 45 – Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10NA2CO3 com o respectivo espectro de EDS da área e dos pontos 1 e 2 demarcados. Observa-se a presença de duas fases de ferro e silício.

A Tabela 23 mostra os teores dos elementos obtidos por EDS dessas duas regiões e da área de toda a imagem.

Tabela 23 - Composição química obtida por EDS das fases de ferro silício do bloco solidificado do ensaio E0,5C-10NA2CO3

	Elementos (% em massa)		
	Fe	Si	P
Área	74,82	23,16	2,02
Ponto 1	79,10	19,75	1,15
Ponto 2	70,07	29,93	---

A fase mais escura (ponto 2) apresenta teores mais altos de silício, próximo à 30% em massa. A região mais clara apresenta uma fase com menos silício na composição, próximo a 22%, descontado o teor de fósforo observado. A composição desta análise de região compreendendo as duas fases de ferro e silício apresenta um teor de 23,8% de silício. Ou seja, a liga solidificada está compreendida em uma região de solidificação contendo duas fases de composição diferente, entretanto, o teor médio de silício da liga está muito próximo ao valor teórico (25%) de separação máxima do estanho e do ferro silício.

5.7.2 Variação do teor de silício

A partir dos resultados observados nos ensaios preliminares, alguns parâmetros foram definidos e fixados para avaliação do teor de silício nos ensaios subsequentes. A Figura 46 mostra a recuperação de estanho do resíduo em função da variação da massa de silício adicionada nos ensaios. O ensaio denominado Si-0 não teve silício adicionado ao resíduo e ocorreu somente a fusão da amostra a 1350°C e solidificação sem adição de reagentes.

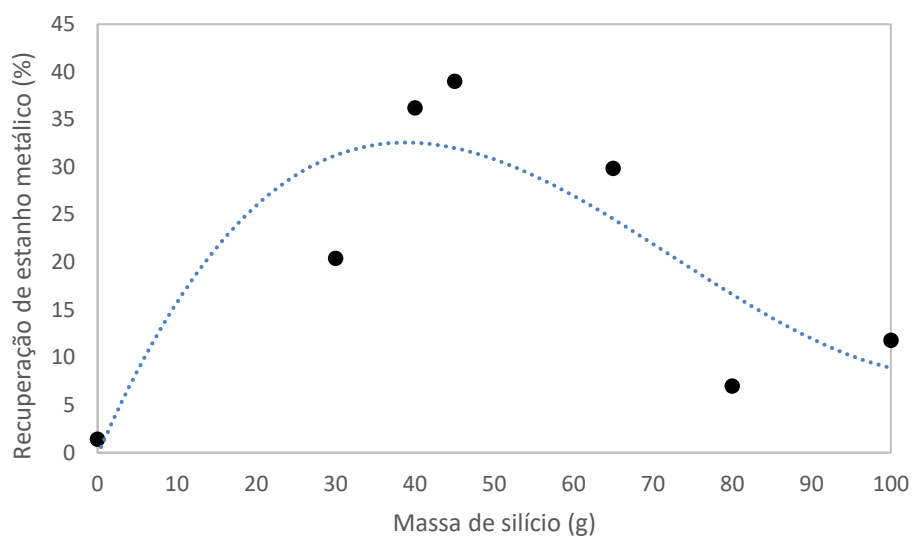


Figura 46 – Variação da recuperação de estanho metálico em função da massa de silício metálico adicionada aos ensaios de tratamento do resíduo Fe-Si-Sn.

Os dois melhores resultados de recuperação obtidos foram de 39,0% e 36,2% para massas de silício de 40g e 45g, respectivamente. É possível observar um comportamento com valores máximos de recuperação entre 40g e 45g de silício. À medida que a massa de silício se afasta dessa região, a tendência é haver uma menor recuperação. É possível plotar a curva gerada na Figura 46 com o diagrama ternário Fe-Si-Sn calculado por Koike e Tozawa, conforme pode ser visto na Figura 47. Os pontos gerados no gráfico não correspondem exatamente às coordenadas obtidas no diagrama, caso uma linha perpendicular seja traçada em cada ponto da curva, entretanto, é possível ver um comportamento semelhante nos dois casos. Como foi visto no ensaio preliminar com adição de 45g de silício, o teor de silício observado no MEV para uma liga gerada nesta condição (23,8%) está de acordo com a melhor condição obtida por Koike e Tozawa, que foi para um teor entre 22 e 24%.

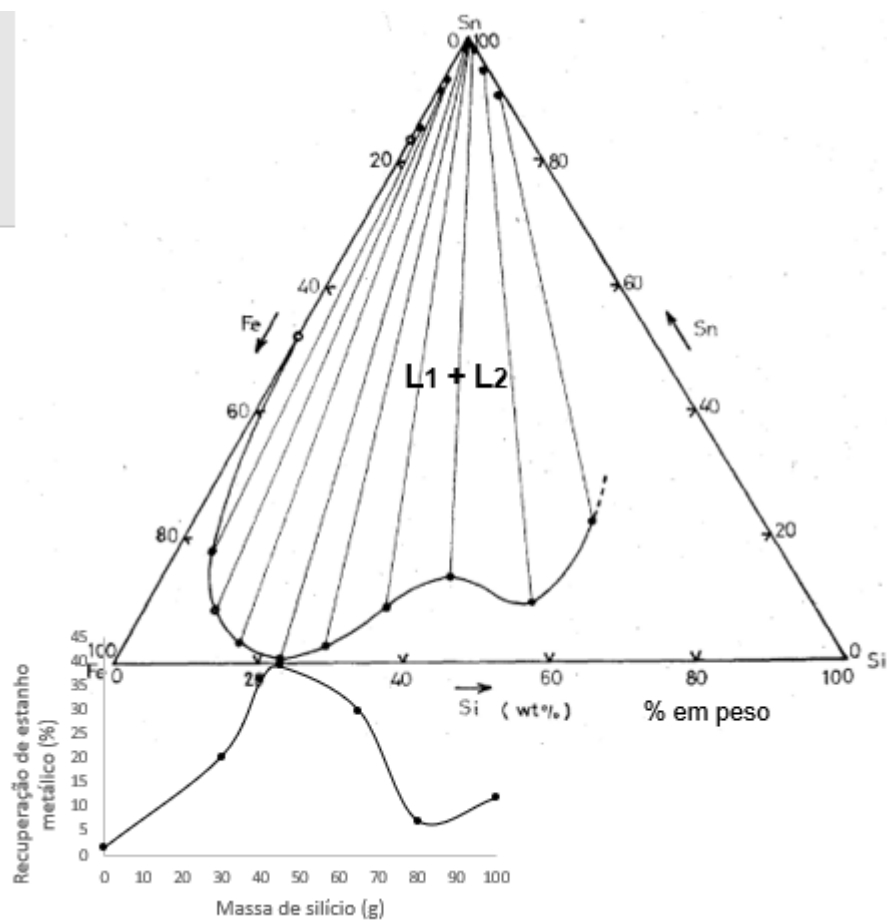


Figura 47 – Comparação do diagrama ternário Fe-Si-Sn calculado por Koike e Tozawa (1984) e os resultados obtidos no estudo.

Os ensaios Si-0, Si45-20Na₂CO₃ e Si80-6CaF₂ foram comparados nos tópicos a seguir.

5.7.2.1 Ensaio Si-0

A Figura 48 mostra o bloco solidificado após o ensaio Si-0.



Figura 48 – Visão superior e inferior do bloco solidificado do ensaio Si-0

Como era esperado, somente o aquecimento do resíduo, sem adição de silício, não foi responsável por liberar estanho metálico do ferro silício. Ainda assim, é possível observar na vista inferior pequenas regiões contendo estanho na superfície.

5.7.2.2 Ensaio Si45-20Na₂CO₃

A Figura 49 mostra a vista superior e inferior do ensaio Si-45, cujo resultado de recuperação do estanho metálico foi o maior. É possível notar estanho metálico na superfície inferior do bloco, que foi recuperado após reaquecimento em mufla.



Figura 49 - Visão superior e inferior do bloco solidificado do ensaio $\text{Si45-20Na}_2\text{CO}_3$. É possível identificar a fase de escória e estanho metálico.

Outra característica notada no ensaio foi que o estanho metálico não estava presente somente na parte inferior do bloco solidificado, mas também na lateral e na parte superior, após retirada mecânica da escória, como mostra a Figura 50. Dessa forma é possível observar que o estanho foi “expulso” do ferro silício, mas não ficou todo retido no fundo do cadinho em uma fase só e sim em diversas regiões ao longo da superfície do bloco que fica em contato com as paredes do cadinho.

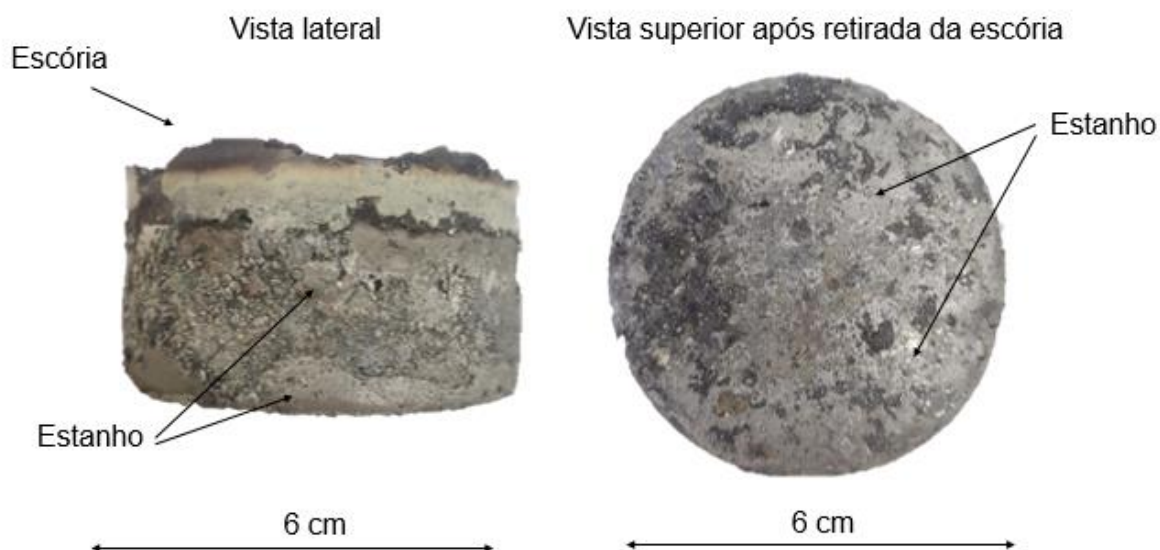


Figura 50 – Vista lateral e superior, após retirada da escória, do bloco solidificado do ensaio Si45-20Na₂CO₃.

5.7.2.3 Ensaio Si80-6CaF₂

A Figura 51 mostra a vista de perfil e inferior do ensaio com adição de 80g de silício metálico. Durante o ensaio notou-se que uma massa maior de material, relativo aos ensaios com menos silício, não estava fundido a 1350°C, gerando o formato irregular da superfície superior como mostrado. Uma hipótese plausível pra esse comportamento é que a massa de material utilizada neste ensaio foi responsável por entrar no campo da fase FeSi, prevista no diagrama binário Fe-Si. De acordo com o diagrama, esta fase só funde completamente a 1410°C.



Figura 51 - Vista de perfil e inferior do bloco solidificado do ensaio Si80-6CaF₂ e identificação da falta de fusão total do resíduo e também algumas partículas de estanho metálico.

A fusão incompleta atrapalha a agitação do sistema, o que por sua vez é responsável por não separar as fases adequadamente. Por último, segundo a teoria do tratamento ferro silício, a liberação do estanho do ferro silício é prevista entre dois líquidos, então seria imprescindível que toda a carga estivesse fundida.

Diante dos ensaios Si-0, Si45-20Na₂CO₃ e Si80-6CaF₂ é possível afirmar que existe um valor ótimo para adição de silício no tratamento ferro silício, considerando os experimentos realizados. Abaixo deste valor ótimo, neste estudo encontrado como 45g de silício metálico para cada 500g de resíduo, há uma menor liberação do estanho presente, enquanto valores maiores são responsáveis por problemas operacionais devido à falta de fusão incompleta resíduo, o que também resulta em menores valores de recuperação. Entretanto, o valor de 45g de silício está abaixo do que, teoricamente, seria necessário para alcançar o ponto ótimo de separação.

5.7.3 Variação da massa e do tipo de fundente

A Tabela 24 mostra a influência da adição de CaF_2 ou Na_2CO_3 na recuperação de estanho metálico no tratamento ferro silício.

Tabela 24 - Recuperação de estanho metálico em função da adição de CaF_2 ou Na_2CO_3 .

Ensaio	Massa de fluidificante (g)	Recuperação de estanho metálico (%)
Si65-6Na_2CO_3	6	20
Si65-20Na_2CO_3	20	24,8
Si65-6CaF_2	6	7,4
Si65-20CaF_2	20	29,8

O aumento da adição tanto de CaF_2 ou Na_2CO_3 foi benéfico para a recuperação de estanho e isto se deve, provavelmente à diminuição da viscosidade e do ponto de fusão da escória formada, favorecendo a agitação e a separação dos líquidos imiscíveis dentro do cadinho. Enquanto adições menores tenderam a favorecer o uso de barrilha, para adições de 20g, a fluorita mostrou melhor resultado, chegando próximo a 30% de recuperação, enquanto com o uso da barrilha o resultado chegou próximo a 25%.

5.7.4 Variação da temperatura de retirada do cadinho do forno

Por último, foi observado se haveria alguma diferença entre a temperatura que o cadinho era submetido ao resfriamento sob ar atmosférico. Diferenças de taxas de resfriamento poderiam alterar a configuração das fases presentes no cadinho e dois ensaios foram esquematizados com esse intuito. A Tabela 25 mostra os ensaios Si65-900 e Si65-1150. Ambos foram esquematizados com adição de 65g de silício, 6g de

fluorita e 30 minutos de patamar. A única diferença foi a temperatura de retirada do cadinho de dentro do forno para resfriamento ao ar. É possível ver a diminuição da recuperação, conforme a temperatura de retirada aumentou, o que pode indicar a necessidade de resfriamento lento até 900°C, pelo menos.

Tabela 25 - Recuperação de estanho metálico em função da temperatura de retirada do cadinho do forno.

Ensaio	Silício metálico (g)	CaF ₂ (g)	Resfriamento	Recuperação de estanho metálico (%)
Si65-900	65	6	Dentro do forno até 900, seguido ao ar	7,4%
Si65-1150	65	6	Dentro do forno até 1150, seguido ao ar	2,0%

A Figura 52 mostra a comparação da vista inferior dos dois ensaios, mostrando uma clara diferença entre o perfil do fundo da parte inferior dos dois blocos, onde o ensaio Si65-1150 praticamente não apresenta estanho metálico livre.

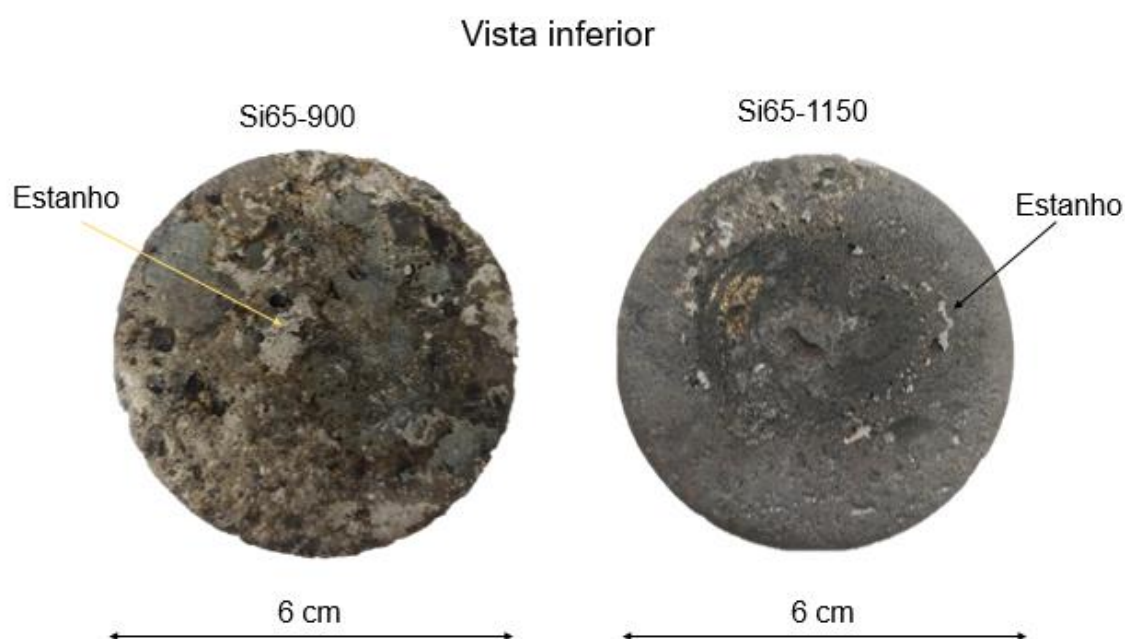


Figura 52 – Comparação da vista inferior dos ensaios Si65-900 e Si65-1150 e diferença entre o perfil obtido.

5.8 Resultados do ensaio de tratamento ferro silício em forno de indução

A Tabela 26 mostra a recuperação obtida para os dois ensaios realizados em forno de indução.

Tabela 26 - Teor de recuperação do estanho metálico para os ensaios de tratamento do resíduo de Fe-Si-Sn com silício metálico em forno de resistência

Ensaio	Recuperação de estanho metálico (%)
IPT-MIX	11,0
IPT-CAF2	3,5

5.8.1 Ensaio IPT-MIX

Na Figura 53 observa-se um corte transversal do bloco solidificado em lingoteira para o ensaio IPT-MIX.



Figura 53 - Corte transversal do bloco solidificado do ensaio IPT-MIX.

Assim como nos ensaios em forno de resistência, o bloco foi cortado para análises subsequentes de MEV. A Figura 54 mostra a imagem de MEV realizada com o respectivo espectro EDS de área e dos pontos demarcados. Da mesma forma que no ensaio E0,5C-10NA2CO3 nota-se duas fases diferentes de ferro silício, além do carboneto de nióbio e estanho (coloração branca). A Tabela 27 mostra a composição

química da fase de coloração mais escura, da fase de coloração mais clara e de toda a região, considerando as duas fases.

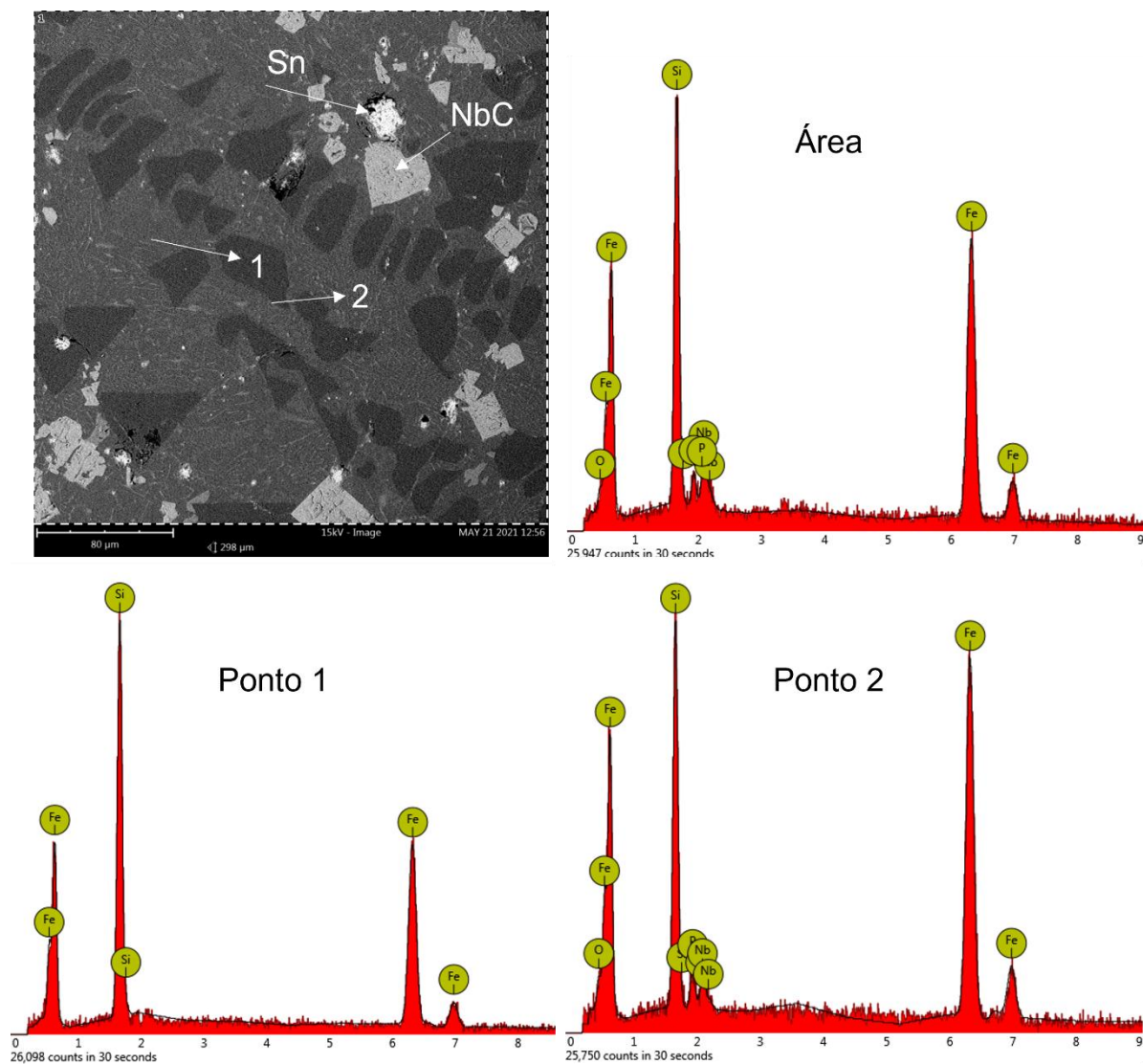


Figura 54 - Imagem obtida por elétrons retro-espalhados utilizando o microscópio eletrônico de varredura do bloco solidificado do ensaio IPT-MIX com o respectivo espectro de EDS da área e dos pontos 1 e 2 demarcados. Nota-se a presença de duas fases de ferro e silício

Tabela 27 - Composição química obtida por EDS das fases de ferro silício do bloco solidificado do ensaio IPT-MIX

	Elementos (% em massa)				
	Fe	Si	Nb	O	P
Área	65,62	20,50	8,59	3,14	2,15
Ponto 1	68,32	31,68	---	---	---
Ponto 2	72,32	17,45	4,84	3,08	2,32

A composição do ponto 1 mostra uma fase mais rica em silício (31,68%) em comparação ao teor de silício normalizado da fase correspondente ao ponto 2 (19,4%), enquanto a área apresenta teor normalizado de 23,8%. Assim como para o ensaio com barrilha realizado em forno de resistência, o teor de silício da liga está próximo ao ideal de 25%. Dessa forma, acredita-se que a baixa recuperação de estanho de 11% foi devido à etapa de vazamento da carga, que foi espalhada por mais de uma lingoteira, misturando as fases de estanho, escória e ferro silício.

5.9 ROTA PROPOSTA

De acordo com o melhor resultado de recuperação de estanho em rota pirometalúrgica obtido no presente estudo, a rota tecnológica proposta para caracterização da liga de ferro e estanho e recuperação do metal de interesse é esquematizada na Figura 55.

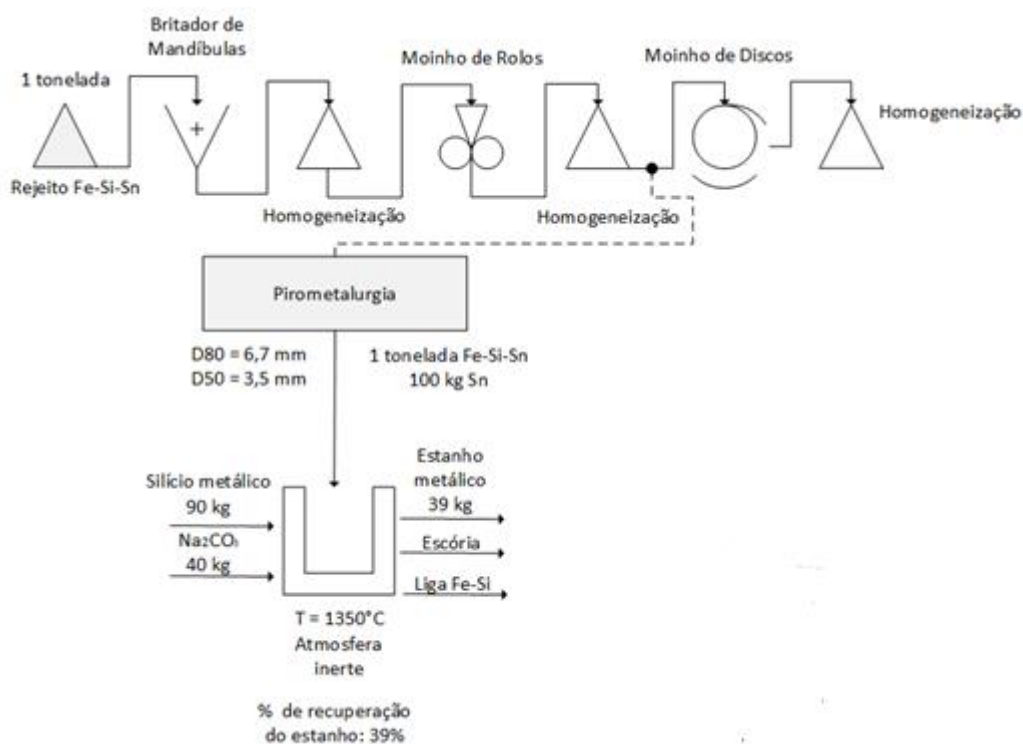


Figura 55 – Proposta de rota tecnológica para recuperação do estanho contido na amostra de resíduo de ferro silício.

A rota proposta apresenta a etapa de britagem e moagem para adequação da granulometria do resíduo às dimensões do forno de resistência utilizado. Na prática industrial, entende-se que o resíduo não precisaria passar por nenhum tipo de cominuição para o processo, diminuindo os custos referentes a essa etapa. Para o melhor resultado de recuperação do estanho (39%), seria necessário 90 kg de silício metálico e 40 kg de Na_2CO_3 por tonelada de resíduo.

6. CONCLUSÕES

A caracterização do resíduo de Fe-Si-Sn, gerado durante o tratamento das ligas cabeça-dura, e os respectivos ensaios de concentração do estanho mostraram as seguintes conclusões:

1. A análise química determinou como principais elementos da amostra, o ferro (50,7%), nióbio (10,7%), estanho (9,8%) e silício (5,0%). O teor de 10% de estanho mostrou-se alto para um resíduo normalmente descartado na indústria e sua recuperação, se viável economicamente, pode se mostrar de grande interesse das plantas produtoras.
2. A caracterização mostrou a presença de fases de estanho metálico, NbC, Fe₃Si, SiO₂ e ZrO₂. Tais fases comprovam um resíduo heterogêneo contendo óxidos, carbonetos e fases intermetálicas, de difícil digestão e separação do estanho.
3. O balanço de massa mostrou que o ensaio de separação magnética é capaz de recuperar somente 27% do estanho inicial em 23,6% da massa total na fração não magnética. Devido à baixa recuperação, a separação magnética foi descartada como operação de concentração.
4. Os ensaios Si40-20Na₂CO₃, E0,5C-10Na₂CO₃ e Si40-20Na₂CO₃ do tratamento de ferro silício obtiveram os melhores resultados com 36%, 37,9% e 39% de recuperação de estanho metálico, respectivamente. Em comum, os três ensaios utilizaram massa de silício entre 40 e 45 gramas para cada 500 gramas de resíduo e Na₂CO₃ como fluidificante.
5. Para a massa de 45 gramas utilizada no ensaio E0,5C-10Na₂CO₃, há a presença de duas fases de ferro e silício com teores distintos de silício, enquanto a média de silício das fases, de acordo com o MEV, é de 23,8%.
6. A variação da massa de silício mostrou um comportamento com valor ótimo entre 40 e 45 gramas, enquanto valores menores não foram suficientes para liberar todo o estanho do ferro silício, enquanto massas maiores também atrapalham pelo mesmo fator, além de acarretar fusão incompleta do resíduo.
7. O aumento tanto de CaF₂ como de Na₂CO₃ de 6 gramas para 20 gramas foi benéfico para recuperação de estanho metálico, uma vez que o aumento foi responsável por diminuir a viscosidade da escória, auxiliando na agitação e na melhor separação das fases.

8. O aumento da temperatura de retirada do cadinho do forno de 900°C para 1150°C mostrou diferença no perfil observado na parte inferior do bloco solidificado, diminuindo a liberação de estanho e por conseguinte a recuperação de estanho de 7,4% para 2%.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Sumário Mineral: 2016**. Brasília: ANM, jun. 2018. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2016/@_@download/file/sumario-mineral-2016.pdf>. Acesso em: 5 mar. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Sumário Mineral: 2017**. Brasília: ANM, out. 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017>. Acesso em: 6 mar. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas**. Brasília: ANM, mar. 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb-2021-ano-base-2020.pdf>>. Acesso em: 15 maio. 2022.

ALLAIN, E. et al. Development of a process for the concentration of the strategic tantalum and niobium oxides from tin slags. **Minerals Engineering**, v. 134, p. 97–103, abr. 2019. DOI: 10.1016/j.mineng.2019.01.029

ANGADI, S. I. et al. A review of cassiterite beneficiation fundamentals and plant practices. **Minerals Engineering**, v. 70, p. 178–200, jan. 2015. DOI: 10.1016/j.mineng.2014.09.009

ASM INTERNATIONAL. **Alloy Phase Diagrams**. United States: ASM International, 1992. v. 3p. 1–1741

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Specification for Pig Tin**. Disponível em: <<https://www.astm.org/b0339-12.html>>. Acesso em: 21 maio. 2020.

BALDOCK, R.; GLININ, A. **ESTAÑO, Xi AND TIN 43 YEARS (AND COUNTING) OF TSL SMELTING**. High Temperature Processing Symposium 2014. **Anais...**Melbourne: 2014.

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

CAHEN, S. et al. Thermodynamic modelling of the O–Sn system. **Thermochimica Acta**, v. 403, n. 2, p. 275–285, jul. 2003.

CHANDRASHEKAR, S. **The recovery of tin from slags by gaseous reduction and fuming**. Doutorado—University of London: [s.n.].

DAVEY, T. R. A.; FLOSSBACH, F. J. Tin Smelting in Rotary Furnaces. **JOM**, v. 24, n. 5, p. 26–30, maio 1972.

DAVEY, T. R. A.; WAVERLEY, G. **Tin Smelting**, 28 abr. 1970. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/0c/0b/5d/b1255470098b8c/US3508909.pdf>>. Acesso em: 20 jun. 2020

DEBROY, T.; PATANKAR, A.; SIMKOVICH, G. Fuming of stannous oxide from silicate melts. **Metallurgical Transactions B**, v. 21, n. 3, p. 449–454, jun. 1990.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral: Estanho**. Brasília: DNPM, jun. 2018. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/estanho>>. Acesso em: 12 maio. 2021.

EL BARAWY, K. A.; WARCZOK, A. Tin recovery from liquid slag by reduction with pig iron. **Reactivity of Solids**, v. 8, n. 1-2, p. 9–20, jun. 1990.

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

FALCON, L. M. The gravity recovery of cassiterite. **Journal of the South Africa Institute of Mining and Metallurgy**, v. 4, p. 112–117, abr. 1982.

FERREIRA, F.; CUNHA, O. **Cloração de escórias estaníferas pobres**. VI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios. **Anais...** In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA. ENTMME, 1979. Disponível em: <<https://www.artigos.entmme.org/download/1979/104%20->

%20Francisco%20Augusto%20Sousa%20Ferreira_Osvaldo%20Galva%C3%A3o%20Caldas%20da%20Cunha%20-%20Clora%C3%A7%C3%A3o%20de%20Esc%C3%B3ria%20Estan%C3%ADfera%20Pobres.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2020

GAVER, C. C. Tin and Tin Alloys. In: LEY, C. (Ed.). **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2000. p. 1–19.

HABASHI, F. Tin, Physical and Chemical Properties. In: KRETSINGER, R. H.; UVERSKY, V. N.; PERMYAKOV, E. A. (Eds.). **Encyclopedia of Metalloproteins**. Nova York: Springer, 2013. p. 2233–2234.

HALDAR, S. K. Mineral Processing. In: **Mineral Exploration: Principles and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 223–250.

HANDBOOK OF MINERALOGY. **Cassiterite**. Disponível em: <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/cassiterite.pdf>>. Acesso em: 3 maio. 2021.

JABŁOŃSKA, M. et al. Thermal and structural analysis of high-tin bronze of chemical composition corresponding to the composition of the singing bowl. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 137, n. 3, p. 735–741, 23 jan. 2019.

JAYARAMAN, T. V. et al. Investigation of structural and magnetic properties of rapidly-solidified iron-silicon alloys at ambient and elevated temperatures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 741, p. 409–419, abr. 2018.

KAMILLI, R. J.; KIMBALL, B. E.; JR, J. F. C. Tin: Chapter S. In: SCHULZ, K. J. et al. (Eds.). **Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply**. Reston: USGS, 2017. p. S1–S53.

KOIKE, K.; TOZAWA, K. Miscibility Gap of Sn-Fe-Si System at 1350°C. **Journal of The Japan Mining Association**, v. 1, n. 84, p. 563–566, 1984.

LAMY, L.; MATHIEU, E.; GAUGNAX, L. **Extraction of tin from ores, alloys, scrap or the like**, 6 out. 1931. Disponível em:

<<https://patentimages.storage.googleapis.com/09/bc/40/905db7933b9edb/US1826552.pdf>>. Acesso em: 24 jul. 2021

LIMA, A. R. R. DE; CLEMENTE, D. M.; DEIKE, R. **ESTUDO DE RESÍDUO FERROSO DA INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ESTÂNHIO E PERSPECTIVAS DE SUA RECUPERAÇÃO**. 49º Seminário de Aciaria. **Anais...** In: ABM. São Paulo: ABM, out. 2018.

LIMA, G. ESTANHO: UM METAL ESTRATÉGICO ONTEM E HOJE. **Química Nova**, 2019.

LONDON METAL EXCHANGE. **LME Tin**. Disponível em: <<https://www.lme.com/en/Metals/Non-ferrous/LME-Tin#Price+graphs>>. Acesso em: 15 jun. 2022.

MACKEY, T. S. Tin Smelting and Refining in The People's Republic of China. **JOM**, v. 33, n. 6, p. 146–150, jun. 1981.

MITCHELL, A. R.; PARKER, R. H. The reduction of SnO₂ and Fe₂O₃ by solid carbon. **Minerals Engineering**, v. 1, n. 1, p. 53–66, jan. 1988.

PADILLA, R.; SOHN, H. Y. The reduction of stannic oxide with carbon. **Metallurgical Transactions B**, v. 10, n. 1, p. 109–115, mar. 1979.

PAPARONI, G.; WEBSTER, J. D.; WALKER, D. Experimental techniques for determining tin solubility in silicate melts using silica capsules in 1 atm furnaces and rhenium capsules in the piston cylinder. **American Mineralogist**, v. 95, n. 5-6, p. 776–783, 1 maio 2010.

PEARCE, J. **Tin users see weaker markets**. Disponível em: <<https://www.internationaltin.org/tin-users-see-weaker-markets/#:~:text=The%20fifteenth%20annual%20tin%20use>>. Acesso em: 4 jul. 2020.

POGGI, D.; MINTO, R.; DAVENPORT, W. G. Mechanisms of Metal Entrapment in Slags. **JOM**, v. 21, n. 11, p. 40–45, nov. 1969.

RANKIN, W. J. The slag-metal equilibrium in tin smelting. **Metallurgical Transactions B**, v. 17, n. 1, p. 61–68, jan. 1986.

RODRIGUES, A. F. DA S. Estanho. In: **Sumário Mineral Brasileiro 2001**. Brasília: DPNM, 2001. p. 1–18.

RODRIGUES, A. F. DA S. Estanho. In: **Economia Mineral do Brasil - 2009**. Brasília: ANM, 2017. p. 236–257.

STOLTZ, E. C. Note: An electric tin smelter for the processing of low-grade tin concentrates in South Africa. **Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 77, n. 4, p. 91–92, 1976.

SU, Z. et al. Reduction behavior of SnO₂ in the tin-bearing iron concentrates under CO–CO₂ atmosphere. Part I: Effect of magnetite. **Powder Technology**, v. 292, p. 251–259, maio 2016.

SU, Z. et al. Extraction and Separation of Tin from Tin-Bearing Secondary Resources: A Review. **JOM**, v. 69, n. 11, p. 2364–2372, 21 ago. 2017.

TAKEDA, Y. et al. Equilibria between Liquid Tin and FeOx - CaO - SiO₂ Slag. **Material Transaction**, v. 31, n. 9, p. 793–801, 1990.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2018**. Reston: U.S Geological Survey, 2018.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **2016 Minerals Yearbook: Tin**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://d9-wret.s3.us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/s3fs-public/atoms/files/myb1-2016-tin.pdf>>. Acesso em: 3 abr. 2021.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2020**. Reston: U.S. Geological Survey, 2020.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2021**. Reston: U.S Geological Survey, 2021.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2022**. Reston: U.S. Geological Survey, 2022.

WANG, X. et al. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Fe–Si–Sn system. **Calphad**, v. 57, p. 88–97, jun. 2017.

WILSON, D. A.; SULLIVAN, P. M. **Recovering tin from hardhead by selective oxidation of iron**. Washington: U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1961.

WRIGHT, P. A. **Extractive metallurgy of tin**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1982.

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, 1 maio 2012.

YU, Y.; LI, H.-J. ; LI, L. Reduction behavior of Tin-containing phase in Tin-bearing iron concentrates under CO-CO₂ mixed gases. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 55, n. 2, p. 177–185, 2019.

YU, Y.; LI, L.; SANG, X. Removing Tin from Tin-bearing Iron Concentrates with Sulfidation Roasting Using High Sulfur Coal. **ISIJ International**, v. 56, n. 1, p. 57–62, 2016.

ZHANG, R.; LI, L.; YU, Y. Reduction Roasting of Tin-Bearing Iron Concentrates Using Pyrite. **ISIJ International**, v. 56, n. 6, p. 953–959, 2016.

ZHANG, Y. et al. Volatilization behavior of SnO₂ reduced under different CO–CO₂ atmospheres at 975°C–1100°C. **International Journal of Mineral Processing**, v. 144, p. 33–39, nov. 2015.

ZHANG, Y. et al. Effect of Na₂CO₃ on the preparation of metallic tin from cassiterite roasted under strong reductive atmosphere. **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 52, n. 1, p. 9–15, 2016.

ZHANG, Y. B. et al. Reduction behavior of tin-bearing iron concentrate pellets using diverse coals as reducers. **International Journal of Mineral Processing**, v. 110-111, p. 109–116, jul. 2012.

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, 18 jul. 2018.