

Defosforización de minerales de hierro a través de lixiviación ácida en medio estático

Dephosphorization of iron ores by acid leaching in static medium

María Alejandra Molina ¹, Pedro Delvasto ², Antonio Ballester-Pérez ³

¹ Coordinación de Ingeniería de Materiales, Universidad Simón Bolívar, Venezuela.

Orcid: 0000-0002-7262-3878. Correo electrónico: ugemat.usb@gmail.com

² Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Colombia.

Orcid: 0000-0001-5602-7921. Correo electrónico: delvasto@uis.edu.co

³ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España. Orcid: 0000-0002-4808-8019.
Correo electrónico: ambape@quim.ucm.es

Recibido: 10 octubre, 2019. Aceptado: 23 enero, 2020. Versión final: 5 marzo, 2020.

Resumen

Se estudió en columnas de percolación la defosforización de dos minerales de hierro, provenientes de Brasil y de Venezuela, utilizando HCl 0,6 M como agente de lixiviación. Además, se estudió el efecto de un tratamiento térmico previo realizado a 900 ° C durante 1 hora. Los minerales se caracterizaron antes de la lixiviación por fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD) y porosimetría. En las soluciones restantes, se midió el pH y se determinaron Fe y P mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), respectivamente. Los minerales lixiviados se caracterizaron químicamente por XRF. Se encontró que la defosforización fue particularmente efectiva en el caso de los minerales tratados térmicamente, como resultado de los cambios estructurales registrados que facilitaron la lixiviación de fósforo. La tasa de defosforización fue 23 veces mayor en el mineral brasileño tratado térmicamente y 262 veces en caso del venezolano tratado térmicamente.

Palabras clave: mineral de hierro con alto contenido de fósforo; lixiviación ácida; defosforización química; tratamiento térmico; lixiviación estática.

Abstract

The dephosphorization of certain iron ores from two different countries, Brazil and Venezuela, was studied in percolation columns, using 0.6 M HCl as leaching agent. Additionally, the effect of a previous heat treatment performed at 900°C for 1 hour was studied. Minerals were characterized before leaching by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD) and porosimetry. In the remaining solutions, pH was measured and Fe and P were determined by atomic absorption spectroscopy (AAS) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), respectively. The leached ores were chemically characterized by XRF. It was found that the dephosphorization was particularly effective in the case of the heat-treated ores, as a result of the structural changes registered which facilitated phosphorus leaching. The dephosphorization rate was 23 times higher in the Brazilian heat-treated ore and 262 times in the Venezuelan one.

Keywords: high phosphorus iron ore; acid leaching; chemical dephosphorization; heat treatment; static leaching.

1. Introducción

El mineral de hierro presente en rocas ígneas, sedimentarias y camas de siderita o nódulos de siderita asociados con esquistos, tienen a menudo un contenido elevado de fósforo en su composición. Tal es el caso de numerosos yacimientos alrededor del mundo entre los que destacan El Laco (Chile), el Cerro Mutún (Bolivia), Paz de Río (Colombia), Kiirunavaara y Malmberget (Suecia), Avnik (Turquía), las minas a cielo abierto en Noruega y casi la totalidad del mineral de Irán, uno de los líderes mundiales en la producción de hierro por reducción directa [1]. Gran parte de estos yacimientos contienen más de 1% de fósforo, lo que hacen al mineral que allí se encuentra no apto para su procesamiento o implica altos costos de producción, sin un tratamiento previo de defosforización, ya que, para la producción de aceros de alta calidad, el contenido de fósforo en el mineral debería ser menor que 0,030% [1] [2].

El fósforo es un elemento indeseable para las propiedades del acero debido a que se crea heterogeneidades físicas y químicas que tienden a generar la fragilización del mismo [3]. Además, aumenta los volúmenes de escoria durante la producción del acero, reduciendo así la capacidad de reciclarla en el horno de acero básico al oxígeno [1]. Sin embargo, en los últimos años, los productores de acero se han visto obligados a emplear minerales con alta cantidad de impurezas (entre ellas fósforo), debido a que el costo del mineral de alta calidad (bajo fósforo) ha incrementado su valor alrededor de 400% en los últimos años [4].

La defosforización de minerales de hierro ha sido estudiada alrededor del mundo por varias décadas [2]; se ha estudiado tanto la defosforización física [5] como química [6] [7] [8] [9]. La defosforización también se ha realizado en los hornos de fusión del mineral de manera efectiva, pero siempre ha sido un proceso muy costoso, por lo que no suele ser de interés su estudio [10].

En la defosforización física, el alto costo de la disminución de tamaño del mineral, los bajos porcentajes de extracción de fósforo y pérdidas considerables de hierro son las principales desventajas de este método [6]. En algunos casos, el mineral de hierro con alto porcentaje de fósforo es mezclado con mineral de alta calidad para disminuir la concentración del fósforo, pero la cantidad de minerales de alta calidad disponible cada vez es menor [11].

Como una alternativa a los procesos físicos se ha implementado la defosforización química [2], la cual comprende la lixiviación en medio agitado del mineral, haciéndola selectiva para fósforo, utilizando soluciones

básicas [12] o ácidas [6] [9] [13], según la naturaleza de la especie de fósforo presente en la matriz del mineral de hierro. Algunas veces se incluyen etapas de disminución de tamaños y tratamientos térmicos (calcinación) [2] [14] [15] [16] [17], como una forma de aumentar la disolución del fósforo. En todos los casos, la concentración del agente lixivante debe ser tal que la pérdida de hierro sea mínima y la disolución de fósforo máxima [6], [9], 8, 6, 7, 13, 14]

Aunque el presente estudio permanece en la línea, ampliamente estudiada, de defosforización química mediante lixiviación ácida, a diferencia del resto se hará énfasis en el proceso de lixiviación estática, debido a que la lixiviación de fósforo en medio dinámico (agitado) ha sido estudiada exhaustivamente y, por lo tanto, ya es bien conocida. La lixiviación en medio estático suele ser de interés cuando el precio del mineral es muy bajo; cuando se dispone de poco capital de inversión, debido a la simplicidad de los equipos y los bajos costos de operación; y en el caso de yacimientos de baja ley que requieren ser explotados [18]. En particular, el presente trabajo estudia la defosforización de minerales de hierro rechazados de procesos de beneficio convencionales, provenientes de Brasil y Venezuela, a través de lixiviación ácida en medio estático. A su vez, el trabajo pretende establecer la influencia de un tratamiento térmico (calcinación) previo, realizado a ambos minerales sobre el porcentaje de defosforización que finalmente puede llegar a alcanzarse en este proceso.

2. Metodología

Dos minerales de hierro, provenientes de Brasil y de Venezuela, fueron sometidos a lixiviación estática con ácido clorhídrico (HCl) 0,6 M para la disminución del fósforo presente en ellos. Además de estudiar el comportamiento de tales minerales en su condición natural, una porción de cada uno de estos fue sometido a un tratamiento térmico (TT) en un horno a 900°C durante una hora, a fin de evaluar la influencia de dicho tratamiento de calcinación sobre la lixiviación del fósforo contenido en los minerales. Las características fisicoquímicas de los minerales, previa lixiviación, fueron obtenidas a través de fluorescencia de rayos X (XRF – *X-Ray Fluorescence*), difracción de rayos X (XRD – *X-Ray fraction*) y porosimetría de mercurio.

Los minerales objeto de estudio, 210 g de cada uno, fueron colocados en columnas de percolación de 4 cm de diámetro y 10 cm de altura, como las mostradas en la Figura 1, en las que se agregó HCl a una frecuencia de goteo de 120 gotas por minuto durante ocho días consecutivos. El primer día se añadieron cuatro dosis de 130 mL de HCl a cada columna para inundar el mineral,

el segundo día sólo se añadieron dos dosis de HCl de 100 mL y, a partir del tercer día, se añadió una única dosis de 100 mL de HCl.

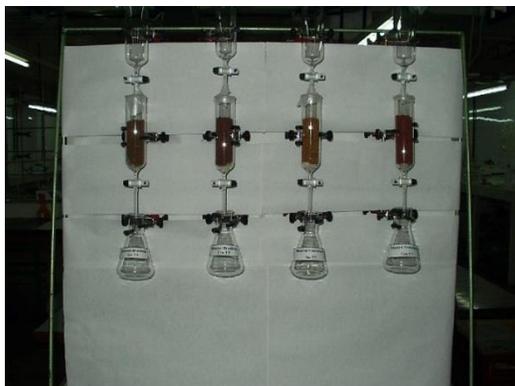


Figura 1. Columnas de percolación empleadas en la lixiviación estática de los minerales.

Fuente: elaboración propia.

Después de la adición de cada dosis de HCl, la solución extraída de cada columna fue almacenada para su posterior análisis; se midió el pH de cada una de las soluciones y se determinó el contenido de Fe y P en solución a través de espectroscopía de absorción atómica (AAS – *Atomic Absorption Spectroscopy*) y espectroscopía UV-Vis (UV-Vis – *Ultraviolet-Visible Spectroscopy*), respectivamente. El mineral sometido a lixiviación estática fue extraído de las columnas, sometido a secado en un horno a 99°C y caracterizado químicamente a través de XRF.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización fisicoquímica de minerales de hierro

El porcentaje en peso de los elementos que constituyen cada uno de los minerales empleados en la lixiviación estática con HCl 0,6 M se puede observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los minerales empleados en la lixiviación estática.

Mineral (origen)	TT ^a	Elemento (% en peso)									
		Fe	O	Si	Al	Mn	P	Cr	Cu	Ti	S
Brasil	No	57,88	28,20	4,65	1,41	0,166	0,160	0,083	0,039	0,029	ND ^b
Brasil	Sí	60,58	30,50	6,21	1,67	0,180	0,230	0,067	0,037	0,032	ND ^b
Venezuela	No	65,02	33,60	0,16	0,46	ND ^b	0,160	0,085	0,048	0,023	0,041
Venezuela	Sí	69,32	29,80	0,17	0,45	0,017	0,180	0,039	0,039	0,018	ND ^b

^a TT: Tratamiento térmico; ^b ND: Elemento no detectado.

Fuente: elaboración propia.

El mineral venezolano está constituido por una mayor fracción de Fe pero, en general, el porcentaje de fósforo es similar para ambos tipos de minerales. Además de los elementos mayoritarios asociados a óxidos de hierro, el mineral brasileño también posee un porcentaje considerable de Si. En los minerales sometidos a tratamiento térmico se produjo una redistribución porcentual de los elementos químicos constituyentes, posiblemente debido a la pérdida de masa asociada a la deshidroxilación de los óxidos metálicos y silicatos [19].

Aunque el difractograma del mineral brasileño, mostrado en la Figura 2, no muestra la presencia de fases hidroxiladas previo tratamiento térmico, sino sólo hematita y cuarzo α , la no identificación de tales fases pudo haber sido producto de las limitaciones naturales del método de análisis cuando se trata de fases presentes en porcentajes muy bajos; en el caso de la goetita, cuando se encuentra en una mezcla de compuestos con alto contenido de Fe el límite de detección es de 0,9% [20]. A diferencia de esto, en el difractograma del mineral venezolano previo tratamiento térmico, mostrado en la Figura 3, se identificó tanto la presencia de hematita como de goetita. Luego de realizar el tratamiento térmico, esta fase ya no es identificada, sólo la hematita, lo que confirma la pérdida de masa por deshidroxilación.

Con respecto al fósforo, este suele estar distribuido en el mineral de hierro, en forma de apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$), a lo largo de los bordes de grano de los óxidos de hierro, incrustado en el cuarzo y, en pequeñas cantidades, dentro de la red de los óxidos de hierro [9]. La existencia del fósforo en la goetita se debe a que, previa deshidratación del hidrato férrico para formar goetita, un grupo hidroxilo superficial es remplazado por un ligando de fosfato como se muestra en la reacción ecuación (1), lo que implica un mecanismo de adsorción de fosfatos [21].

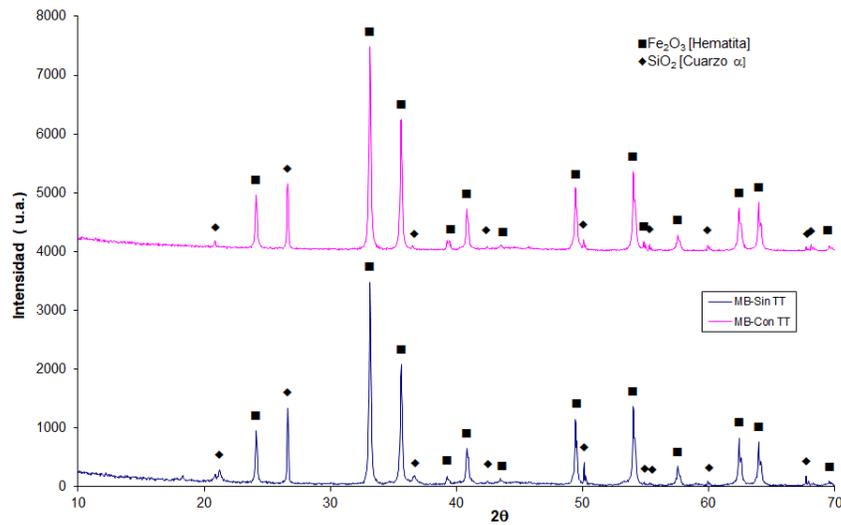


Figura 2. Difractogramas del mineral de hierro brasileño (MB) con identificación de fases presentes. Abajo sin tratamiento térmico (TT). Arriba con tratamiento térmico de calcinación. Fuente: elaboración propia.

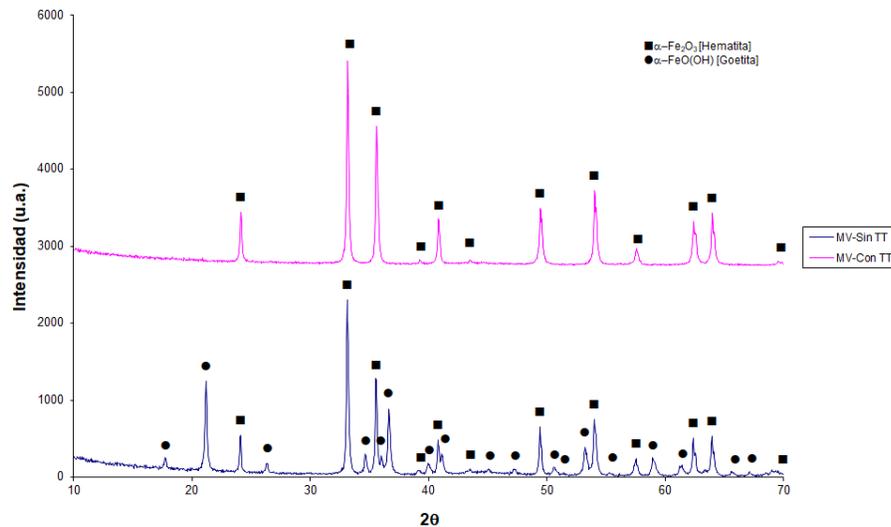
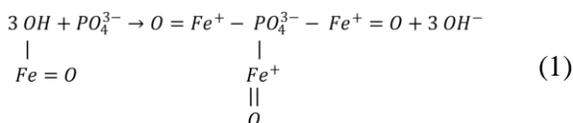


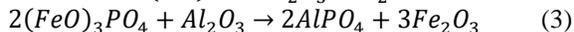
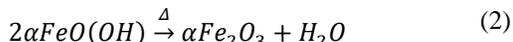
Figura 3. Difractogramas del mineral de hierro venezolano (MV) con identificación de fases presentes. Abajo sin tratamiento térmico (TT). Arriba con tratamiento térmico de calcinación. Fuente: elaboración propia.



Los fosfatos secundarios más frecuentes en el mineral de hierro son ricos en aluminio o hierro; en el mineral brasileño, suelen estar presentes la senegalita ($\text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la wavelita ($\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$) y la turquesa ($\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$) [22].

El tratamiento térmico del mineral de hierro venezolano produce la transformación de goetita a hematita como resultado del proceso reductivo de deshidroxilación en el que se rompen los enlaces OH^- de la estructura y/o se pierde agua según la ecuación (2). El grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$ de la goetita origina un nuevo grupo espacial $R3c$, romboédrico, que es el de la hematita. Durante la transformación, además, la hematita permite que se libere el fósforo en un compuesto soluble como, por ejemplo, el fosfato de aluminio (AlPO_4) según se indica en la ecuación (3). Sin embargo, es posible que se

formen otros compuestos de esta clase a partir del manganeso o del magnesio contenido en el mineral [11,12,18, 19, 23].



Tanto la transformación descrita anteriormente como la pérdida de agua retenida por capilaridad en los poros del mineral generan un incremento del diámetro de poro del mineral [14, 24, 25], lo que se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Porosimetría obtenida, antes y después del tratamiento térmico (TT), de los minerales de hierro provenientes de Brasil y Venezuela empleados en este estudio

Mineral (origen)	TT	Área superficial (cm ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
Brasil	No	10,174	0,015	57,890
Brasil	Sí	1,043	0,004	139,357
Venezuela	No	22,375	0,020	35,424
Venezuela	Sí	9,428	0,042	172,825

Fuente: elaboración propia.

3.2. Lixiviación estática

En la Figura 4, Figura 5, Figura 6 y Figura 7 se muestra la disolución de Fe y P, así como también el pH de la solución remanente en el proceso de lixiviación estática de cada tipo de mineral con respecto al volumen de HCl 0,6 M empleado. La disolución de Fe, aunque mucho mayor que el P en todos los casos, es despreciable con respecto a la cantidad de hierro que contienen los minerales originalmente; apenas se disolvió el 0,12% de Fe de los minerales sin tratamiento térmico y el 0,27% de los mismos sometidos a tratamiento térmico valores similares a los reportados en estudios realizados anteriormente [8].

Se evidencia que un tratamiento térmico previo favorece la extracción de P tanto en el mineral brasileño como en

el venezolano, lográndose alcanzar valores de defosforización considerablemente elevados con respecto a aquellos obtenidos en los minerales sin tratamiento térmico; el porcentaje de defosforización es 23 veces mayor en el mineral brasileño y 262 veces en el mineral venezolano, según se puede extraer de los resultados mostrados en la Tabla 3.

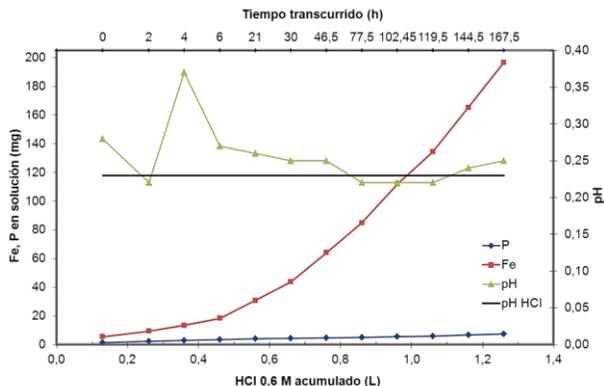


Figura 4. Curvas acumulativas de lixiviación de Fe y P y pH de la solución para el mineral de hierro brasileño sin tratamiento térmico. Fuente: elaboración propia.

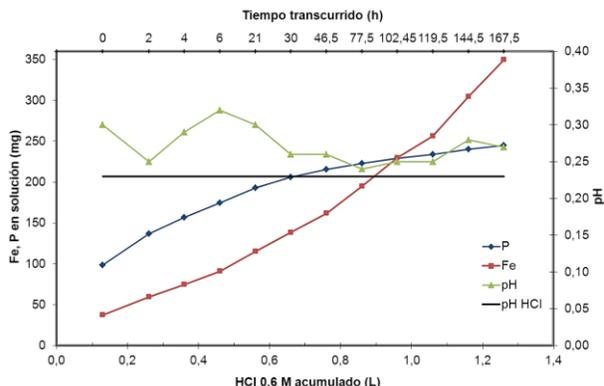


Figura 5. Curvas acumulativas de lixiviación de Fe y P y pH de la solución para el mineral de hierro brasileño con tratamiento térmico. Fuente: elaboración propia.

Tabla 3. Composición química de los minerales sometidos a lixiviación estática

Mineral (origen)	TT	Elemento (% en peso)										
		Fe	O	Si	Al	Mn	P	Cr	Cu	Ti	S	Cl
Brasil	No	60,65	28,1	5,49	1,45	0,206	0,086	0,077	0,038	0,035	ND	0,071
Brasil	Sí	61,29	31,6	4,36	1,86	0,333	0,220	0,096	0,044	0,032	ND	0,160
Venezuela	No	64,87	32,9	0,13	0,43	ND	0,160	0,050	0,040	0,019	0,02	ND
Venezuela	Sí	69,41	29,6	0,11	0,34	ND	0,120	0,045	0,037	0,019	ND	0,180

Fuente: elaboración propia.

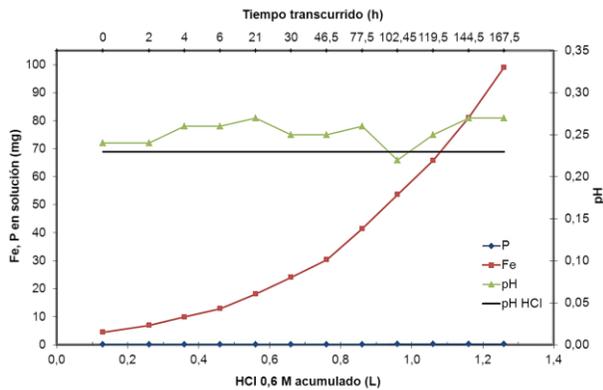


Figura 6. Curvas acumulativas de lixiviación de Fe y P y pH de la solución para el mineral de hierro venezolano sin tratamiento térmico. Fuente: elaboración propia.

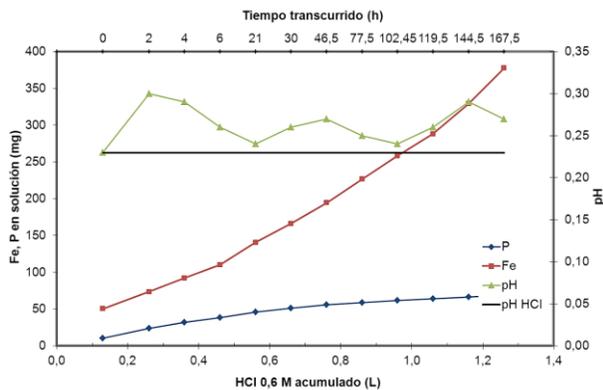


Figura 7. Curvas acumulativas de lixiviación de Fe y P y pH de la solución para el mineral de hierro venezolano con tratamiento térmico. Fuente: elaboración propia.

Esto guardaría relación con el incremento en el diámetro de poro (Tabla 4), lo cual podría facilitar el acceso de la solución lixivante al cuerpo del mineral, mejorando la extracción del fósforo para ambos minerales.

Tabla 4. Defosforización máxima de los minerales, con y sin tratamiento térmico (TT), sometidos a lixiviación estática con HCl 0,6 M

Mineral (origen)	TT	P (mg)		Defosforización (%)
		Mineral	Solución	
Brasil	No	336	7,32	2,17
Brasil	Sí	483	244,88	50,70
Venezuela	No	336	0,24	0,07
Venezuela	Sí	378	69,43	18,37

Fuente: elaboración propia.

En general, el pH de las soluciones remanentes del proceso de lixiviación estática tiende a ser más básico

que el de la solución lixivante, es decir, mayor que 0,23. Lo anterior debido al consumo de protones generado por la disolución del fósforo contenido en el mineral [26].

El aumento del porcentaje de defosforización en el mineral brasileño puede ser atribuido a la transformación que sufre el cuarzo cuando se somete a un tratamiento térmico por encima de los 573°C: la estructura trigonal del cuarzo α se transforma en la estructura hexagonal del cuarzo β que posee menor densidad [27] y, por lo tanto, se generan cambios volumétricos en el mineral que pueden generar fragmentaciones o rupturas internas en el mismo. En el caso del mineral venezolano, el fósforo es menos soluble en la hematita (producto del tratamiento térmico) que, en la goetita inicial, como se ha descrito anteriormente. No sólo el cambio de estructura cristalina y la liberación del fósforo generada, sino la forma en que se produce la transformación, con la creación de altos niveles de porosidad, dan como resultado una lixiviación más efectiva del fósforo [14, 24, 25, 28, 29].

3.3. Caracterización química de minerales posterior a la lixiviación estática

El porcentaje en peso de los elementos que constituyen cada tipo de mineral luego de ser sometido a lixiviación estática con HCl 0,6 M se puede observar en la Tabla 3. Una vez más, se tiene una redistribución de los elementos constituyentes de cada mineral, pero esta vez producto de la disolución de estos en el ácido. A diferencia del mineral inicial, se cuantificó el elemento Cl en tres de los minerales lixiviados, probablemente producto de la acción del HCl. El porcentaje de P disminuyó en cierta medida en todos los casos, tal como se expuso anteriormente, pero aun así se considera que los minerales presentan alto contenido de P.

Aumentar la exposición del mineral de hierro ante la acción del agente lixivante y/o la concentración de este último pudiera incrementar el porcentaje de defosforización considerablemente [9, 8]. Sin embargo, estos son factores que deben ser estudiados en detalle posteriormente pues, alrededor de un 90% de defosforización, la disolución del fósforo suele permanecer constante con respecto al tiempo y, en cuanto a la concentración del ácido, altos valores pudieran producir el efecto contrario al que se desea, además de inducir la disolución de grandes cantidades de hierro, lo que también es indeseable en el proceso de defosforización [8].

El incremento en los costos del proceso, también es un factor a estudiar en caso de aumentar la concentración del ácido empleado [13], particularmente, porque la lixiviación estática debería ser un proceso económico.

4. Conclusiones

La defosforización del mineral de hierro en medio estático utilizando HCl 0,6 M resultó particularmente efectivo en el caso de los minerales que fueron sometidos a tratamiento térmico, principalmente producto de las transformaciones estructurales que sufrieron los minerales que permitieron, en cierta medida, la liberación del fósforo y, a su vez, originaron mayor tamaño de poro, lo cual facilitó la penetración de la solución en el cuerpo del mineral, promoviendo la lixiviación del fósforo. Sin embargo, la optimización de los porcentajes de defosforización dependerá de estudios futuros, relacionados con la variación del tiempo de lixiviación y de la concentración del ácido empleado.

Referencias

- [1] J. Poveromo, "Iron Ores", en *The Making, Shaping and Treating of Steel*, Ironmaking, D. Wakelin, Ed. Pittsburgh, PA, USA: The AISE Steel Foundation, 1999, pp. 547-642
- [2] A. C. Pereira y R. M. Papini, "Processes for phosphorus removal from iron ore - A review", *Rev. Esc. Minas*, vol. 68, no. 3, pp. 331-335, Jul. 2015, doi: 10.1590/0370-44672014680202
- [3] A. Sue y G. Schajer, *Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel*, Materials Park, Ohio: ASM International, 2002.
- [4] M. A. Tayeb, S. Spooner, y S. Sridhar, "Phosphorus: The Noose of Sustainability and Renewability in Steelmaking", *JOM*, vol. 66, no. 9, pp. 1565-1571, Sep. 2014, doi: 10.1007/s11837-014-1093-x
- [5] K. Quast, "A review on the characterisation and processing of oolitic iron ores", *Miner. Eng.*, vol. 126, pp. 89-100, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.mineng.2018.06.018
- [6] M. Muhammed y Y. Zhang, "A hydrometallurgical process for the dephosphorization of iron ore", *Hydrometallurgy*, vol. 21, no. 3, pp. 277-292, May 1989, doi: 10.1016/0304-386X(89)90002-9
- [7] S. Matsuo, R. Ikeda y S. Inaga, "Method of dephosphorising ore", Patente CRL/T 13278, 1980.
- [8] Y. Jin, T. Jiang, Y. Yang, Q. Li, G. Li, y Y. Guo, "Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching", *J. Cent. South Univ. Technol.*, vol. 13, no. 6, pp. 673-677, 2006, doi: 10.1007/s11771-006-0003-y
- [9] W. Xia, Z. Ren, y Y. Gao, "Removal of Phosphorus From High Phosphorus Iron Ores by Selective HCl Leaching Method", *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 18, no. 5, pp. 1-4, May 2011, doi: 10.1016/S1006-706X(11)60055-1
- [10] Y. Zhang y M. Muhammed, "The removal of phosphorus from iron ore by leaching with nitric acid", *Hydrometallurgy*, vol. 21, no. 3, pp. 255-275, May 1989, doi: 10.1016/0304-386X(89)90001-7
- [11] R. D. Dukino, B. M. England, y M. Kneeshaw, "Phosphorus distribution in BIF-derived iron ores of Hamersley Province, Western Australia", *Appl. Earth Sci.*, vol. 109, no. 3, pp. 168-176, Dec. 2000, doi: 10.1179/aes.2000.109.3.168
- [12] L. Zhang, R. Machiela, P. Das, M. Zhang, y T. Eisele, "Dephosphorization of unroasted oolitic ores through alkaline leaching at low temperature", *Hydrometallurgy*, vol. 184, pp. 95-102, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2018.12.023
- [13] C. Y. Cheng, V. N. Misra, J. Clough, y R. Muni, "Dephosphorisation of western australian iron ore by hydrometallurgical process", *Miner. Eng.*, vol. 12, no. 9, pp. 1083-1092, Sep. 1999, doi: 10.1016/S0892-6875(99)00093-X
- [14] B. L. Levintov, V. A. Mirko, M. D. Kantemirov, A. N. Klimushkin, V. A. Naidenov, y A. V. Bobir, "Structure of oolitic brown iron ores and their influence on the thermochemical enrichment of Lisakovsk concentrates", *Steel Transl.*, vol. 37, no. 8, pp. 681-685, Aug. 2007, doi: 10.3103/S0967091207080086
- [15] G. Li, S. Zhang, M. Rao, Y. Zhang, y T. Jiang, "Effects of sodium salts on reduction roasting and Fe-P separation of high-phosphorus oolitic hematite ore", *Int. J. Miner. Process.*, vol. 124, pp. 26-34, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.minpro.2013.07.006
- [16] M. Rao, C. Ouyang, G. Li, S. Zhang, Y. Zhang, y T. Jiang, "Behavior of phosphorus during the carbothermic reduction of phosphorus-rich oolitic hematite ore in the presence of Na₂SO₄", *Int. J. Miner. Process.*, vol. 143, pp. 72-79, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.minpro.2015.09.002
- [17] C. Xu, T. Sun, J. Kou, Y. Li, X. Mo, y L. Tang, "Mechanism of phosphorus removal in beneficiation of high phosphorous oolitic hematite by direct reduction roasting with dephosphorization agent", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, no. 11, pp. 2806-2812, Nov. 2012, doi: 10.1016/S1003-6326(11)61536-7

- [18] *Minería Química ITGE*. España: Instituto Tecnológico Geominero, 1991.
- [19] P. Palacios, L. De Los Santos, A. Bustamante y J. González, “Estudio de la deshidroxilación en el óxido férrico hidratado denominado limonita”, *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 78, no 3, pp. 198-207, 2012.
- [20] F. Feret, "Mining: Mineral Ores and Products", en *Industrial Applications of X-Ray Diffraction*, F. Chung and D. Smith, Eds., Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1999, pp. 385-413.
- [21] A. P. Barbour, “Distribución de Fósforo en los Depósitos de Hierro de Itabira, Minas Gerais, Brasil”, *Econ. Geol.*, vol. 68, no. 1, pp. 52–64, 1973, doi: 10.2113/gsecongeo.68.1.52
- [22] A. P. L. Nunes, C. L. L. Pinto, G. E. S. Valadão, y P. R. de M. Viana, “Estudios de flotabilidad de wavelite y resultados preliminares sobre la eliminación de fósforo de un mineral de hierro brasileño por flotación de espuma”, *Miner. Eng.*, vol. 39, pp. 206–212, Dic. 2012, doi: 10.1016/j.mineng.2012.06.004
- [23] G. Peixoto, “Mejora del proceso de reducción en el contenido de P y otros ganga en el mineral de hierro y sus aglomerados”, Patente 93/10271, 27-May- 1991.
- [24] A. Pavese, G. Artioli, y S. Hull, “In situ powder neutron diffraction of cation partitioning vs. pressure in Mg (sub 0.94) Al (sub 2.04) O 4 synthetic spinel”, *Am. Mineral.*, vol. 84, no. 5–6, pp. 905–912, Jun. 1999, doi: 10.2138/am-1999-5-625
- [25] C. J. Goss, “The kinetics and reaction mechanism of the goethite to hematite transformation”, *Mineral. Mag.*, vol. 51, no. 361, pp. 437–451, Sep. 1987, doi: 10.1180/minmag.1987.051.361.11
- [26] O. Sequera y R. Ramírez, “Fósforo, calcio y azufre disponibles de la roca fosfórica acidulada con ácido sulfúrico y tiosulfato de amonio”, *Interciencia*, vol. 28, no. 10, pp. 604-610+563, 2003.
- [27] P. K. Narayanaswamy, “The α - β transformation in quartz”, *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A*, vol. 28, no. 5, p. 417, Nov. 1948, doi: 10.1007/BF03170805
- [28] L. Longa-Avello, C. Pereyra-Zerpa, J. A. Casal-Ramos, y P. Delvasto, “Estudio del proceso de calcinación de dos minerales de hierro limoníticos entre 250°C y 950°C”, *Rev. Fac. Ing.*, vol. 26, no. 45, pp. 33–45, 2017.
- [29] D. Zhu, H. Wang, J. Pan, y C. Yang, “Influencia de la Activación Mecánica en la Lechadura Ácida y la Dephosphorización de Concentrados de Hierro de Alto Fósforo”, *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 23, no. 7, pp. 661–668, Jul. 2016, doi: 10.1016/S1006-706X(16)30103-0