



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto
Departamento de Engenharia de Minas
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEM

SINTERIZAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DE MINÉRIO DE FERRO GOETHÍTICO CALCINADO

Autora: **MÔNICA SUEDE SANTOS SILVA**

Orientadora: **Prof^a. Dr^a. ROSA MALENA FERNANDES LIMA**

Co-Orientadora: **Prof^a. Dr^a. MARGARIDA MÁRCIA FERNANDES LIMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral.

Área de concentração:
Tratamento de Minérios

Ouro Preto/MG

Maio de 2014.

S586s

Silva, Mônica Suede Santos.

Sinterização em escala de bancada de minério de ferro goethítico calcinado
[manuscrito] / Mônica Suede Santos Silva – 2014.

162f.: il. color; grafs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Rosa Malena Fernandes Lima
Profa. Dra. Margarida Márcia Fernandes Lima.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas.
Departamento de Engenharia de Minas. Programa de Pós-graduação em
Engenharia Mineral.

Área de concentração: Tratamento de minérios.

1. Calcinação - Teses. 2. Minérios de ferro - Teses. 3. Sinterização - Teses.
I. Lima, Rosa Malena Fernandes. II. Lima, Margarida Márcia Fernandes.
III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 622.781

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

**“SINTERIZAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DE MINÉRIO DE
FERRO GOETHÍTICO CALCINADO”**

AUTORA: MÔNICA SUEDE SANTOS SILVA

Esta dissertação foi apresentada em sessão pública e aprovada em 26 de maio de 2014, pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:


• Prof. Dr. Rosa Malena Fernandes Lima (Orientadora) – UFOP


• Prof. Dr. Paulo Roberto Gomes Brandão (Membro) – UFMG


• Prof. Dr. Geraldo Lúcio de Faria (Membro) – UFOP

DEDICATÓRIA

Especialmente a Paulo Martins, eu dedico essa dissertação por seu carinho durante as atividades de mestrado, que me ajudou a superar os momentos difíceis dessa jornada.

“A glória da amizade não é a mão estendida, nem o sorriso carinhoso, nem mesmo a delícia da companhia. É a inspiração espiritual que vem quando você descobre que alguém acredita e confia em você.”

Ralph Waldo Emerson

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao nosso Senhor Jesus Cristo por me guiar sempre.

Agradecimentos a minha família pelo apoio carinhoso e a minha afilhada e sobrinha Thayná Cristina pelos momentos de aprendizado e descontração.

A Prof.^a Dr.^a. Rosa Malena Fernandes Lima, um agradecimento especial, pela confiança e liberdade concedidas para executar este trabalho e pela valiosa orientação. A Prof.^a Dr.^a. Margarida Márcia Fernandes Lima pela orientação e valiosas discussões.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos que possibilitou a dedicação integral a esse trabalho. À VALE S/A, especialmente ao Engenheiro Gleisson da Silva Rafael, pela concessão da amostra de minério de ferro goethítico. Ao consultor Edson Harano pelo importante apoio nas discussões em torno da sinterização e qualidade do sinter industrial.

Aos professores do PPEGEM pelos ensinamentos imprescindíveis nos fundamentos de processamento mineral. Aos funcionários dos laboratórios do DEMIN: Tratamento de Minérios e Propriedades Interfaciais por toda a cooperação nas preparações das amostras e na execução de análises físicas: Mariana, Toninho, Luiz e Sr. Geraldo. Aos funcionários do Laboratório de Geoquímica Ambiental do Departamento de Engenharia Geológica da UFOP pelo apoio na execução das análises químicas: Celso, Adriana e Aline. Aos funcionários do Laboratório de Tratamentos Térmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFOP: Graciliano e Paulo pelo apoio nos experimentos de calcinação e de sinterização.

Aos meus amigos Odair J. Santos (USIMINAS), Carlos Ferreira (IFMG), Orimar Reis (IFMG), Sidney Guimarães (IFMG), ao Prof. Dr. Henor Artur (DECAT/UFOP) e a minha querida Prof.^a Dr.^a. Eliana F. Rodrigues (DECAT/UFOP) que tanto me apoiaram com seus conselhos e incentivos para a conclusão desse trabalho.

A todos o meu sincero muito obrigada por tudo,

Mônica Suede Santos Silva.

RESUMO

O presente estudo foi desenvolvido no cenário de maior disponibilização de minérios de ferro marginais para a indústria minerometalúrgica, em que há a demanda por melhorias tecnológicas para aumentar o aproveitamento dessas matérias-primas. O objetivo principal foi estudar a influência da calcinação prévia de um *sinter feed* goethítico com proporções e tipos distintos de partículas sobre o comportamento em sinterização feita em escala de bancada. A metodologia experimental adotou etapas iniciais de caracterização de amostras naturais, seguindo-se de experimentos de calcinação e sinterização em forno mufla com temperaturas máximas 700°C e 1280°C, respectivamente. Para os produtos gerados, as amostras de sínter ainda foram submetidas à determinação de microdureza Vickers. A amostra de minério de ferro goethítico apresentou: 64% de Fe_(T), 0,17% de P, área superficial específica de 10m²/g e composição mineralógica, predominantemente marcada por hematita (50%) e goethita (49%). As amostras naturais de *sinter feed* tiveram características similares às da amostra de minério de ferro goethítico. Para as amostras calcinadas de *sinter feed* foram constatadas elevações de área superficial específica, comparativamente às amostras naturais, que se associaram à desidroxilação da goethita a 321°C. As amostras de sínter exibiram teores altos de Fe_(T) (até 60%) e de P (até 0,18%), independente da condição de estudo. A composição mineralógica das amostras de sínter contemplou a presença de: ferritos de cálcio, silicatos de cálcio e hematita secundária. A amostra de sínter com 55% de partículas aderentes apresentou o mais alto valor microdureza (743HV) e o maior valor de estimativa de resistência mecânica à abrasão – 98%. Para a perspectiva de uso do *sinter feed* goethítico na sinterização de finos de minério de ferro, concluiu-se que os efeitos de sua mineralogia são intensificados com a maior presença de partículas nucleantes (maior teor de goethita): facilidade de granulação a úmido, maior dinâmica das reações de sinterização, maior densificação do bolo de sínter. Em contrapartida, a maior presença de partículas aderentes (maiores teores de hematita e de magnetita) beneficia o aumento do teor de ferro total e as propriedades dependentes da microporosidade do sínter: redutibilidade e de amolecimento e fusão.

Palavras-chave: Minério de ferro goethítico, calcinação, sinterização, sínter.

ABSTRACT

This study was developed in the scenario of increased availability of marginal iron ore to mining and metallurgy industry, demanding for technological improvements to increase the use of these raw materials. The main objective was to study the influence of previous calcination of a sinter feed goethitic sample with proportions and different types of particles on the sintering behavior taken the bench scale. The experimental methodology adopted characterization early stages of natural samples, followed by calcination and sintering experiments in a muffle furnace to maximum temperatures 700°C and 1280°C, respectively. For products generated, the sinter samples also were subjected to the determination of Vickers microhardness. The goethitic iron ore sample showed: 64% Fe_(T), 0.17% P, specific surface area 10m²/g and mineralogical composition, characterized predominantly of hematite (50%) and goethite (49%). The natural sinter feed samples had similar characteristics to the of goethitic iron ore sample. For calcined sinter feed samples were observed the highest specific surface area values compared to natural samples, which were associated with dehydroxylation of goethite to 321°C. The sinter samples exhibited high levels of Fe_(T) (up 60%) and P (up 0.18%), regardless of the condition of the study. The mineralogical composition of the sinter samples included the presence of: calcium ferrites, calcium silicates and secondary hematite. A sample of sinter with 55% of adherent particles presented the highest hardness value (743HV) and the highest estimate of mechanical abrasion resistance - 98%. For perspective of use to goethitic sinter feed on sintering of iron ore fines, it was concluded that the effects of its mineralogy are intensified with the increased presence of nucleating particles (higher content of goethite): ease of wet granulation, higher dynamics of sintering reactions, higher densification of the sinter cake. However, the increased presence of adherent particles (higher concentrations of hematite and magnetite) benefits increased total iron content and properties dependent on microporosity sinter: reducibility and softening and melting.

Keywords: Goethitic iron ore, calcination, sintering, sinter.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Geral	3
2.2. Específicos.....	3
3. RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1. Minérios de ferro – aspectos gerais.....	5
4.1.1. Minerais-minérios de ferro.....	9
4.2. Calcinação de minérios de ferro.....	12
4.3. Sinterização de finos de minério de ferro	14
4.3.1. Princípios fundamentais	14
4.3.1.1. Variáveis de influência	20
4.3.2. Granulação a úmido	21
4.3.3. Processamento a quente	22
4.4. Propriedades do sínter	29
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
5.1. Materiais	33
5.1.1. Identificação das amostras	33
5.1.2. Preparação das amostras	33
5.2. Métodos.....	38
5.2.1. Caracterização química	38
5.2.2. Caracterização física	39
5.2.3. Caracterizações mineralógica e microestrutural	44
5.2.4. Análise térmica.....	45
5.2.5. Ensaio de calcinação	46
5.2.6. Ensaio de sinterização	46
5.2.7. Propriedades mecânicas do sínter	50
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
6.1. Caracterização da amostra de minério de ferro goethítico.....	51
6.1.1. Características físicas.....	51
6.1.2. Características térmicas.....	56

6.1.3. Características químicas.....	59
6.1.4. Características mineralógicas e microestruturais.....	62
6.1.4.1. Difratomia de raios X.....	62
6.1.4.2. Microscopia ótica.....	63
6.1.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS).....	71
6.2. Caracterização das amostras naturais de <i>sinter feed</i>	77
6.2.1. Características físicas.....	77
6.2.2. Características térmicas.....	81
6.2.3. Características químicas.....	82
6.2.4. Características mineralógicas	83
6.2.4.1. Difratomia de raios X.....	83
6.2.5. Ensaio de calcinação	84
6.3. Caracterização das amostras calcinadas de <i>sinter feed</i>	85
6.3.1. Características físicas.....	85
6.3.2. Características químicas.....	89
6.3.3. Características mineralógicas e microestruturais.....	89
6.3.3.1. Difratomia de raios X.....	89
6.3.3.2. Microscopia ótica.....	90
6.3.4. Ensaio de sinterização	93
6.3.4.1. Aspectos qualitativos.....	93
6.4. Caracterização das amostras de <i>sínter</i>	96
6.4.1. Características físicas.....	96
6.4.2. Características químicas.....	101
6.4.3. Características mineralógicas e microestruturais.....	103
6.4.3.1. Difratomia de raios X.....	103
6.4.3.2. Microscopia ótica.....	104
6.4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS).....	109
6.4.4. Propriedades mecânicas do <i>sínter</i>	120
6.4.4.1. Microdureza Vickers	120
6.4.4.2. Microtumbler	121
7. CONCLUSÕES.....	122
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

APÊNDICES	133
APÊNDICE I – Resultados de termogravimetria – Curvas TGA e DTG de faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico.....	133
APÊNDICE II – Difractogramas de raios X de faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico	134
APÊNDICE III – Resultados de termogravimetria – Curvas TGA e DTG das faixas granulométricas da amostra natural de <i>sinter feed</i>	141
APÊNDICE IV – Resultados dos ensaios difratometria de raios X – Difractogramas das amostras de sínter	142
ANEXOS.....	144
ANEXO I - Diagramas de equilíbrio das escórias formadas em sínter (Nyembwe, 2011)..	144

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Representação esquemática dos mecanismos de transporte de massa na sinterização no estado sólido: (1) - difusão superficial, (2) - difusão pela rede cristalina devido às discordâncias, (3) – evaporação - condensação, (4) - difusão pela rede cristalina devido ao contorno de grão, (5) - escoamento viscoso, (6) - difusão no contorno de grão (Tonello, 2009 e Coelho, 2012).	16
Figura 4.2 – Representação esquemática dos estágios desenvolvidos ao longo da sinterização em fase líquida (Torres, 2009).....	19
Figura 4.3 – Corte transversal de um leito de sinterização, ilustrando o perfil térmico estabelecido ao longo do processo (Honorato, 2005 adaptado).....	22
Figura 4.4 – (a), (b) e (c) Etapas da reação de assimilação (Nyembwe, 2011 adaptado).	26
Figura 4.5 – Fotomicrografia apresentando a microestrutura de um sinter, em que se destacam: Ht – hematita, Mg – magnetita, C ₂ S – silicato dicálcico, SFCA – calcioferrita, Pr – poro (Silva, 2008). <i>Nota:</i> microscopia ótica em luz refletida natural.....	30
Figura 5.1 – Fluxograma de preparação da amostra de minério de ferro goethítico usado presente estudo.....	34
Figura 5.2 – Fluxograma das etapas de caracterização da amostra de minério de ferro goethítico.	36
Figura 5.3 – Fluxograma dos ensaios realizados com as amostras naturais de <i>sinter feed</i> de minério de ferro goethítico.....	37
Figura 5.4 – Isotermas de adsorção-dessorção de amostras de síter: (a) condição STG1 normal; (b) condição STG2 normal.	41
Figura 5.5 – Isotermas de adsorção-dessorção da amostra pulverizada de síter STG1.....	43
Figura 5.6 – Corte transversal esquemático da disposição da mistura a sinterizar granulada sobre a placa cerâmica.....	48
Figura 6.1 – Curva de distribuição granulométrica da amostra de minério de ferro goethítico.	51
Figura 6.2 – Isotermas de adsorção-dessorção das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) +3,36mm; (b) -0,037mm.	54
Figura 6.3 - Distribuição de tamanhos de poros da faixa granulométrica +3,36mm da amostra de minério de ferro goethítico.....	55
Figura 6.4 - Distribuição de tamanhos de microporos da faixa granulométrica +3,36mm da amostra de minério de ferro goethítico.	55

Figura 6.5 – Curvas TGA e DTG da faixa granulométrica +3,36mm da amostra de minério de ferro goethítico.	57
Figura 6.6 – Perdas de peso das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico.	59
Figura 6.7 – Difratoograma da faixa granulométrica - 0,037mm da amostra de minério de ferro goethítico.	62
Figura 6.8 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,209mm +0,148mm da amostra de minério de ferro goethítico. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Hem – hematita, Go _m – goethita massiva, M _t – martita.	63
Figura 6.9 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,037mm da amostra de minério de ferro goethítico. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Hem – hematita, Go _m – goethita massiva, Go _t – goethita terrosa, Q _z – quartzo.	63
Figura 6.10 – Fotomicrografia da faixa granulométrica +3,36mm da amostra de minério de ferro goethítico. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Go _m – goethita massiva, M _t – martita.	64
Figura 6.11 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,037mm da amostra de minério de ferro goethítico. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Hem – hematita, Go _m – goethita massiva.	64
Figura 6.12 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,15mm +0,105mm da amostra de minério de ferro goethítico. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: P _r - poro, M _t - martita.	65
Figura 6.13 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,59mm +0,418mm da amostra de minério de ferro goethítico. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Go _m – goethita massiva, M _t - martita.	66
Figura 6.14 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,15mm +0,105mm da amostra de minério de ferro goethítico. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Hem – hematita, Go _m – goethita massiva.	66
Figura 6.15 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,296mm +0,209mm da amostra de minério de ferro goethítico. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Go _m – goethita massiva, Go _b – goethita botrioidal.	67
Figura 6.16 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,074mm +0,053mm da amostra de minério de ferro goethítico. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Go _m – goethita massiva, Hem – hematita, M _t – martita, Ou –outros minerais.	68

Figura 6.17 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -1,67mm +1,182mm da amostra de minério de ferro goethítico. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Go _m – goethita massiva, M _t – martita, P _r - poros.....	68
Figura 6.18 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,105mm +0,074mm da amostra de minério de ferro goethítico. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Go _m – goethita massiva, M _t – martita, P _r - poros.....	69
Figura 6.19 – Fotomicrografias de partícula da faixa granulométrica -2,36mm +1,67mm da amostra de minério de ferro goethítico: (a) Visão geral; (b) Detalhe da região R ₁ com as morfologias de goethita, em que 1, 2, 3 e 4 são pontos de análise via EDS. Legenda: Go _b – goethita botrioidal; Go _m – goethita massiva; Go _t – goethita terrosa; P _r - poro.....	72
Figura 6.20 – Fotomicrografia de partícula da faixa granulométrica -2,36mm +1,67mm da amostra de minério de ferro goethítico, marcada pela associação mineral goethita-martita, em que 1 e 2 são pontos de análise via EDS. Legenda: Gom – goethita massiva; Go _b – goethita botrioidal; M _t – martita.....	73
Figura 6.21 – Fotomicrografia de partícula da faixa granulométrica -2,36mm +1,67mm da amostra de minério de ferro goethítico com a presença exclusiva de martita, em que 1, 2 e 3 são pontos de análise via EDS.....	74
Figura 6.22 – Fotomicrografia de partícula da faixa granulométrica -1,182mm +0,836mm da amostra de minério de ferro goethítico com a alternância entre as morfologias goethita, em que 1, 2 e 3 são pontos de análise via EDS. Legenda: Go _b – goethita botrioidal; Go _m – goethita massiva; Go _t – goethita terrosa. ...	75
Figura 6.23 – Fotomicrografias de partícula da faixa granulométrica -1,182mm +0,836mm da amostra de minério de ferro goethítico: (a) Visão geral; (b) Detalhe da região R ₁ com os sítios de goethita massiva na matriz de goethita terrosa. Legenda: Go _m – goethita massiva; Go _t – goethita terrosa.	76
Figura 6.24 – Isotermas de adsorção-dessorção das amostras naturais de <i>sinter feed</i> nas condições: (a) G1; (b) G4.	79
Figura 6.25 - Distribuição de tamanhos de poros da amostra natural de <i>sinter feed</i> nas diferentes condições de estudo.....	80
Figura 6.26 - Distribuição de tamanhos de microporos da amostra natural de <i>sinter feed</i> na condição G1.....	80
Figura 6.27 – Perdas de peso da amostra natural de <i>sinter feed</i> , segundo a faixa granulométrica constituinte.....	81
Figura 6.28 – Difratoformas de raios X das amostras naturais de <i>sinter feed</i>	83
Figura 6.29 – Isotermas de adsorção-dessorção das amostras calcinadas de <i>sinter feed</i> nas condições: (a) G1; (b) G4.	87

Figura 6.30 - Distribuição de tamanhos de poros das amostras calcinadas de <i>sinter feed</i>	88
Figura 6.31 - Distribuição de tamanhos de microporos da amostra calcinada de <i>sinter feed</i> na condição G1.	88
Figura 6.32 – Difractogramas das amostras calcinadas de <i>sinter feed</i>	90
Figura 6.33 – Fotomicrografia de uma partícula da amostra calcinada de <i>sinter feed</i> G2 com elevada porosidade. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: M _t – martita.	91
Figura 6.34 – Fotomicrografia de uma partícula da amostra calcinada de <i>sinter feed</i> G3 com trincamento alto. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: T _r – trinca.	91
Figura 6.35 – (a) e (b) Fotomicrografias de partículas da amostra calcinada de <i>sinter feed</i> G4. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Hem – hematita; M _t – martita; P _r - poros.....	92
Figura 6.36 – Aspecto visual da mistura a sinterizar granulada com amostra calcinada de <i>sinter feed</i> G1.	93
Figura 6.37 – Aspectos visuais das amostras de síter: (a) STG2; (b) STG4.	95
Figura 6.38 – Isotermas de adsorção-dessorção das amostras de síter nas condições de estudo: (a) STG3 e (c) STG4.	98
Figura 6.39 – Curvas de distribuição de tamanhos: (a) de poros das amostras de síter; (b) de microporos da amostra de síter STG1.	99
Figura 6.40 – Larguras de fendas das várias amostras estudadas.	100
Figura 6.41 – Fotomicrografias de amostras de síter STG1: (a) Resfriamento lento (dentro da mufla); (b) Resfriamento brusco (ao ar atmosférico). Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Hem – hematita; P _r – poro; FC – ferritos de cálcio (ou calcioferritas).....	105
Figura 6.42 – Fotomicrografia da amostra de síter STG2. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: FC – ferritos de cálcio (ou calcioferritas); CE – constituinte eutético; P _r – poro.	106
Figura 6.43 – Fotomicrografia de amostra de síter STG3. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Hem – hematita; FC – ferritos de cálcio (ou calcioferritas); P _r – poros.	106
Figura 6.44 – Fotomicrografia da amostra de síter STG4. Nota: microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). Legenda: Hem – hematita; FC – ferritos de cálcio (ou calcioferritas); SC – silicatos de cálcio; P _r – poros.	107

Figura 6.45 – Fotomicrografia da amostra de síter STG1, ilustrando a presença de uma matriz rica em ferritos de cálcio, em que 1, 2, 3 e 4 são pontos de análise via EDS. Legenda: FC – ferrito de cálcio/calcioferrita; SC – silicato de cálcio.	110
Figura 6.46 – Fotomicrografias da amostra de síter STG1: (a) Aspecto geral; (b) Detalhe da região R ₁ com os cristais de hematita secundária na matriz de ferritos de cálcio, em que 1, 2 e 3 são pontos de análise via EDS. Legenda: Hem – hematita; FC – ferrito de cálcio/calcioferrita.	111
Figura 6.47 – Fotomicrografias da amostra de síter STG2: (a) Visão geral; (b) Detalhe da região R ₁ , ilustrando os domínios entre ferritos de cálcio e hematita, sendo 1, 2 e 3 pontos de análise via EDS. Legenda: FC – ferrito de cálcio/calcioferrita; Hem – hematita, Hem _{esq.} – hematita esquelética.	113
Figura 6.48 – Fotomicrografia da amostra de síter STG2 destacando a presença de constituinte eutético entre cristais de hematita secundária, em que 1, 2 e 3 são pontos de análise via EDS. Legenda: CE – constituinte eutético; Hem – hematita; SC – silicato de cálcio.	114
Figura 6.49 – Fotomicrografias da amostra de síter STG3: (a) Distribuição geral das partículas; (b) Presença de quartzo não reagido na microestrutura, em que 1, 2 e 3 são pontos de análise via EDS. Legenda: Q _z – quartzo; SC – silicato de cálcio; Hem – hematita.	116
Figura 6.50 – Fotomicrografias da amostra de síter STG4 (a) Aspecto geral; (b) Detalhe da região R1 com morfologias distintas dos cristais de hematita secundária, em que 1 e 2 são pontos de análise via EDS. Legenda: Hem – hematita; FC – ferrito de cálcio/calcioferrita.	118
Figura 6.51 – Fotomicrografia da amostra de síter STG4, sendo 1 e 2 pontos de análise via EDS. Legenda: Hem – hematita; FC – ferritos de cálcio; SC – silicatos de cálcio; P _r - poro.	119
Figura AI.1 – Curvas TGA e DTG das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -1,67mm +1,182mm; (b) -0,15mm +0,105mm.	133
Figura AII.1 – Difractogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) +3,36mm; (b) -3,36mm +2,36mm.	134
Figura AII.2 – Difractogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -2,36mm +1,67mm; (b) -1,67mm +1,182mm.	135
Figura AII.3 – Difractogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -1,182mm +0,836mm; (b) -0,836mm +0,590mm.	136
Figura AII.4 – Difractogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -0,59mm +0,418mm; (b) -0,418mm +0,296mm.	137

Figura AII.5 – Difractogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -0,296mm +0,209mm; (b) -0,209mm +0,148mm.	138
Figura AII.6 – Difractogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -0,148mm +0,105mm; (b) -0,105mm +0,074mm.	139
Figura AII.7 – Difractogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -0,074mm +0,053mm; (b) -0,053mm +0,037mm.	140
Figura AIII.1 – Curvas TGA e DTG das faixas granulométricas da amostra natural de <i>sinter feed</i> : (a) +1,182mm; (b) 1,182mm – 0,209mm; (c) -0,209mm.	141
Figura AIV.1 – Difractogramas das amostras de sínter: (a) STG1; (b) STG2. Nota: esses difractogramas exibem baixa relação sinal/ruído e picos indefinidos, tornando imprecisos os resultados para fases minoritárias. Logo, devem ser assumidos como inferências. .	142
Figura AIV.2 – Difractogramas das amostras de sínter: (a) STG3; (b) STG4. Nota: esses difractogramas exibem baixa relação sinal/ruído e picos indefinidos, tornando imprecisos os resultados para fases minoritárias. Logo, devem ser assumidos como inferências. .	143
Figura BI.1 – Diagrama ternário do sistema CaO.SiO ₂ .Fe ₂ O ₃ ao ar, destacando as regiões de formação dos sólidos α e β abaixo de 1300°C (Nyembwe, 2011). Nota: C – CaO, S – SiO ₂ , H - hematita e M – Fe ₃ O ₄	145
Figura BI.2 – Diagrama ternário do sistema CaO.SiO ₂ .FeO em P _{O₂} = 10 ⁻² atm, destacando-se a região de formação do sólido δ abaixo de 1300°C (Nyembwe, 2011).	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Dados do mercado brasileiro de minério de ferro.....	5
Tabela 4.2 – Composição mineralógica das tipologias de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero/MG.	7
Tabela 4.3 – Diferentes tipos de minério de ferro presentes na mina de Alegria da Samarco no Quadrilátero Ferrífero/MG.	8
Tabela 4.4 - Principais óxidos e oxihidróxidos de ferro.....	9
Tabela 4.5 – Propriedades dos principais minerais-minérios de ferro.	11
Tabela 4.6 – Mecanismos de transporte de massa na sinterização no estado sólido.	16
Tabela 4.7 – Principais estágios da sinterização no estado sólido.	17
Tabela 4.8 – Identificação das variáveis de influência na sinterização.....	20
Tabela 4.9 – Entalpias de algumas reações de sinterização de finos de minério de ferro.	24
Tabela 4.10 – Variáveis de influência na sinterização de finos de minério de ferro.	28
Tabela 4.11 – Composições mineralógicas típicas de sinter de finos de minério de ferro.	29
Tabela 4.12 – Propriedades mecânicas e metalúrgicas do sinter.....	32
Tabela 6.1 – Densidade aparente, área superficial específica, parâmetros de porosidade e de microporosidade por faixa granulométrica da amostra de minério de ferro goethítico.	53
Tabela 6.2 – Resultados da análise química das faixas granulométricas constituintes da amostra de minério de ferro goethítico.....	61
Tabela 6.3 – Constituição mineralógica das faixas granulométricas constituintes da amostra de minério de ferro goethítico determinada por microscopia ótica.	70
Tabela 6.4 – Análise de compostos químicos presentes nos tipos de goethita indicados pelos pontos 1, 2, 3 e 4 da Figura 6.19b.	73
Tabela 6.5 – Análise de compostos químicos presentes nas fases minerais indicadas pelos pontos 1 e 2 da Figura 6.20.....	73
Tabela 6.6 – Análise de compostos químicos presentes na martita indicada pelos pontos 1, 2 e 3 da Figura 6.21.	74
Tabela 6.7 – Análise de compostos químicos presentes nos tipos de goethita indicados pelos pontos 1, 2 e 3 da Figura 6.22.....	75

Tabela 6.8 – Densidade aparente, área superficial específica, parâmetros de porosidade e de microporosidade da amostra natural de <i>sinter feed</i> , conforme a condição de estudo.	77
Tabela 6.9 – Composição química das amostras naturais de <i>sinter feed</i> .	82
Tabela 6.10 – Resultados dos ensaios de calcinação das amostras naturais de <i>sinter feed</i> em forno mufla e dados de termogravimetria.	84
Tabela 6.11 – Densidade aparente, área superficial específica, parâmetros de porosidade e de microporosidade da amostra calcinada de <i>sinter feed</i> , segundo condição de estudo.	85
Tabela 6.12 – Composição química das amostras calcinadas de <i>sinter feed</i> .	89
Tabela 6.13 – Valores de densidade aparente, área superficial específica, parâmetros de porosidade e de microporosidade das amostras de sínter.	96
Tabela 6.14 – Composição química das amostras de sínter.	102
Tabela 6.15 – Composição mineralógica das amostras de sínter.	103
Tabela 6.16 – Composição mineralógica e microestrutural semiquantitativa das amostras de sínter por microscopia ótica.	109
Tabela 6.17 – Análise de elementos químicos presentes no ferrito de cálcio e silicatos de cálcio indicados pelos pontos 1, 2, 3 e 4 da Figura 6.45.	110
Tabela 6.18 - Análise de elementos químicos presentes na hematita e ferrito de cálcio indicados pelos pontos 1, 2 e 3 da Figura 6.46b.	111
Tabela 6.19 - Análise de elementos químicos presentes nos ferritos de cálcio e hematita indicados pelos pontos 1, 2 e 3 da Figura 6.47b.	113
Tabela 6.20 - Análise de elementos químicos presentes no constituinte eutético, hematita e silicato de cálcio indicados pelos pontos 1, 2 e 3 da Figura 6.48.	114
Tabela 6.21 – Análise de elementos químicos presentes no quartzo, silicato de cálcio e hematita indicados pelos pontos 1, 2 e 3 da Figura 6.49b.	117
Tabela 6.22 – Análise de elementos químicos presentes na hematita e no ferrito de cálcio indicados pelos pontos 1 e 2 da Figura 6.50b.	118
Tabela 6.23 – Análise de elementos químicos na hematita e no silicato de cálcio indicados pelos pontos 1 e 2 da Figura 6.51.	119
Tabela 6.24 – Valores de microdureza Vickers das fases das amostras de sínter.	120
Tabela 6.25 – Valores de microtumbler das amostras de sínter.	121

1. INTRODUÇÃO

Anteriormente, devido à abundância de grandes depósitos de minérios de ferro de altos teores, um determinado minério de ferro só era explorado quando encontrado com elevados teores e apresentando granulometria de liberação dos minerais de ganga, especialmente o quartzo, em faixas granulométricas adequadas às etapas de concentração que, dependendo da mineralogia e da distribuição granulométrica, poderia ser concentração gravítica, magnética ou por flotação. Deste modo, minérios mais pobres e de liberação em faixas granulométricas mais finas (-0,037mm) eram tratados como estéreis ou marginais por não terem viabilidade econômica. Todavia, esse quadro vem se alterando diante de fatores, tais como: (i) exaustão dos depósitos de minérios de alto teor; (ii) volume de minérios marginais, antes considerados não comercializáveis, ganhou parte significativa dos depósitos de minério de ferro (Carvalho, 2012).

Minérios de ferro marginais, como os goethíticos, têm aplicação limitada na indústria minerometalúrgica devido aos problemas de processamento com a alta quantidade de impurezas (SiO_2 , Al_2O_3 , P, etc.) e a presença de argilominerais como a caulinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), especialmente, na fração granulométrica abaixo de 0,010mm. Para aumentar o aproveitamento desses minérios, torna-se imprescindível a realização de estudos de caracterização tecnológica que sustentem melhorias dos processos atuais ou o desenvolvimento de novas tecnologias (Rocha, 2008).

Para minérios de ferro com alto teor de goethita, um aprimoramento em sua rota tradicional de manuseio pode ser a adoção de calcinação prévia. Para essas matérias-primas, a calcinação modificará sua constituição química e/ou física com a retirada, principalmente, de água de sua estrutura. Contudo, esse processo ainda não é tratado com ênfase na siderurgia, devido à falta de controle das mudanças estruturais decorrentes da desidroxilação em torno de 300°C e do crescimento de grão próximo a 1000°C (Strezov et al., 2011, Wu et al., 2012 e Liu et al., 2013B).

Na sinterização de finos de minério de ferro com alto teor de goethita, o principal desafio é o controle de sua reatividade alta associada diretamente com a sua elevada área superficial específica. Loo et al. (1994) verificaram que o uso de calcinação prévia desse tipo de minério não aumentou o tamanho característico de seus poros.

Dentro do contexto acima, o presente trabalho objetivou estudar o decréscimo dos altos níveis de perda por calcinação (PPC) de *sinter feed* de minério de ferro goethítico, proveniente da mina de Alegria – Quadrilátero Ferrífero/MG, com diferentes proporções de partículas (nucleantes, intermediárias e aderentes), por meio de calcinação, observando-se os efeitos decorrentes no comportamento em sinterização, conduzida na escala de bancada, desse *sinter feed*.

Como procedimento experimental, levantou-se uma sequência de caracterização para: (i) as propriedades da amostra de minério de ferro goethítico (química, física, térmica, mineralógica) para todas as faixas granulométricas constituintes; (ii) as propriedades do *sinter feed* natural (física, química – média recalculada dos dados de cada faixa granulométrica, térmica – média recalculada dos dados de cada faixa granulométrica e mineralógica); (iii) as propriedades do *sinter feed* calcinado (física, química e mineralógica); (iv) as propriedades do sinter (física, química, mineralógica e metalúrgica – medição de microdureza Vickers).

A partir dos resultados obtidos com a caracterização dos diversos materiais estudados, seguiram-se então as discussões e as conclusões em torno dos mesmos, de modo que se sustentasse uma perspectiva de uso do minério de ferro goethítico na sinterização de finos de minério de ferro.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Estudar a influência da calcinação de amostras de finos de minério de ferro goethítico, constituídas por diferentes proporções e tipos de partículas, em seus comportamentos em sinterização conduzida em escala de bancada no forno mufla.

2.2. Específicos

✓ Caracterizar as propriedades do minério de ferro goethítico antes (amostra de minério de ferro goethítico e natural de *sinter feed*) e após (amostra calcinada de *sinter feed*) a calcinação quanto a distribuição granulométrica, densidade aparente, área superficial específica e porosidade, composição química, composição mineralógica e microestrutura;

✓ Caracterizar as propriedades de amostras de sínter produzido em escala de bancada quanto a densidade aparente, área superficial específica e porosidade, composição química, composição mineralógica e microestrutura;

✓ Verificar os efeitos da calcinação prévia nas propriedades dos sínteres produzidos diante de mudanças no tipo e na proporção de partículas do *sinter feed*.

3. RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA

Para Rocha (2008), o processamento de minério de ferros goethíticos, normalmente, se faz com alguns inconvenientes operacionais, tais como: geração elevada de lama que repercute negativamente na eficiência de flotação; aumento excessivo da quantidade de finos no concentrado final que impacta a eficiência de filtragem. Em termos de pelotização, a autora destacou que o teor de goethita alto (acima de 20%) desses materiais leva à queda de temperatura no forno de queima e na resistência mecânica da pelota produzida. Deste modo, as dificuldades no processamento de minérios de ferro goethíticos levam à esterilização de grande parte dessas matérias-primas. Do ponto de vista da siderurgia, a crescente utilização desses minérios implica na necessidade de desenvolvimento de alternativas tecnológicas para melhorias do processo de aglomeração, pois as técnicas atuais não proporcionam resultados satisfatórios diante das propriedades limitantes desses minérios de ferro (Okazaki et al., 2003, Oyama et al., 2009 e Matsumura et al., 2013).

Pelo exposto acima, observa-se a relevância do presente trabalho e justifica-se o seu desenvolvimento, principalmente, quando se considera a necessidade de crescimento sustentável da indústria mineral. Isso porque se sabe do esgotamento das reservas de minério de ferro de alto teor, e a consequente demanda pelo maior aproveitamento das reservas de minério de ferro de baixo teor e com elevada participação de impurezas, como os minérios de ferro goethíticos.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Minérios de ferro – aspectos gerais

As reservas mundiais de minério de ferro (medidas e indicadas) são da ordem de 170 bilhões de toneladas. As reservas brasileiras representam 11,7% das reservas mundiais com teor médio de 50,3% de ferro. O estado de Minas Gerais detém 70% das reservas com teor médio de 46,9% de Fe, Mato Grosso do Sul tem 15,3% das reservas com teor médio de 55,4% de Fe e Pará tem 13,1% das reservas com 64,8% de Fe. A produção mundial de minério de ferro em 2012 foi estimada em 3,0 bilhões de toneladas, em que a participação brasileira nesse índice representou 11,4%, distribuída entre os estados de Minas Gerais (69,2%), Pará (26,8%), Mato Grosso do Sul (2,2%) e Amapá (1,7%) (Sumário Mineral Brasileiro, 2013).

A Tabela 4.1 apresenta alguns dados do mercado de minério de ferro brasileiro nos anos de 2011 e 2012. Destaca-se nessa tabela a queda nos preços médios de exportação dos principais produtos de minério de ferro no ano de 2012 em comparação com o ano de 2011. Essa queda foi provocada pela redução da taxa de crescimento da China, a qual foi causada por medidas em sua política monetária para diminuir a inflação, além da reestruturação dos setores siderúrgico e de construção civil deste país (Sumário Mineral Brasileiro, 2013).

Tabela 4.1 – Dados do mercado brasileiro de minério de ferro.

DISCRIMINAÇÃO		UNIDADE	ANO	
			2011 ^(r)	2012 ^(p)
Produção	Minério de ferro	(t)	398.130.813	400.822.445
Preço	Granulado ⁽¹⁾	(US\$-FOB/t)	106,28	84,22
	Sinter feed ⁽¹⁾		113,61	91,50
	Pellet feed ⁽¹⁾		164,48	90,11

Fonte: Sumário Mineral Brasileiro (2013): (r) revisado; (p) preliminar; (1) preço médio FOB¹ - exportação.

¹ Preço FOB - *Free On Board* - preço livre cotado de uma mercadoria no mercado internacional.

Henriques (2012) destacou que parte das reservas nacionais de minério de ferro tem altos teores de sílica, concentrados nas frações granulométricas mais finas ($-37\mu\text{m}$). Segundo esse autor, o beneficiamento mineral da fração granulométrica grossa é relativamente simples, constituindo-se de britagem e classificação para produção de um produto bitolado e de *sinter feed* com baixos teores de sílica. Os finos oriundos da etapa de classificação apresentam teores elevados de sílica, cuja diminuição é possível através de concentração por flotação e/ou separação magnética.

Mais de 90% do minério de ferro produzido pelas mineradoras são destinados à siderurgia para a fabricação de ferro gusa e de ferro esponja. A produção restante (10%) é destinada a outros ramos de indústria, como a cimenteira (Wolff, 2009). Para a siderurgia, o minério de ferro é uma das matérias-primas que mais impacta o seu custo final de produção, portanto é importante conhecer suas propriedades. Isso porque tipologias distintas de minério de ferro respondem diferentemente aos processos metalúrgicos (Padula, 2009).

Para Rocha (2008), os minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero/MG diferenciam-se pela constituição mineralógica, química e granulométrica. Porém, conforme a autora, a classificação dos minérios mais empregada e com vistas ao aproveitamento econômico considera os teores relativos de ferro. Os hematíticos são considerados como minérios de alto teor (64% de Fe - 67% de Fe) e com maior homogeneidade. Já os itabiritos correspondem ao protominério e apresentam teores variados (30% de Fe - 60% de Fe), além de heterogeneidade elevada.

Na Tabela 4.2 são apresentados os principais minerais constituintes e os acessórios dos minérios de ferro presentes no Quadrilátero Ferrífero/MG. No complexo de minas Alegria, região sudeste do Quadrilátero Ferrífero/MG, os minérios de ferro de baixo teor representam a principal tipologia de minério de ferro presente (Henriques, 2012). Segundo Rocha (2008), os minérios de ferro dessa região podem ser agrupados em várias classes, conforme o mineral predominante. Na Tabela 4.3 são identificadas essas categorias de minérios de ferro, em que se observa a presença de minério de ferro goethítico, marcado pela presença significativa de goethita.

Tabela 4.2 – Composição mineralógica das tipologias de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero/MG.

TIPOLOGIA	COMPONENTES PRINCIPAIS			COMPONENTES ACESSÓRIOS ⁽¹⁾		
	MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA MOLECULAR	MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA MOLECULAR		
Minério de alto teor	Hematita	Fe ₂ O ₃	Magnetita	Fe ₃ O ₄		
			Quartzo	SiO ₂		
			Pirofilita	(Si ₄ O ₁₀)Al ₂ (OH) ₂		
Itabirito	Anfibolítico	Bandas clara	Tremolita ⁽²⁾	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	Quartzo	SiO ₂
			Grunerita	Mg ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	Dolomita	(Ca, Mg)((CO) ₃) ₂
			Hornblenda	(Ca,Na) ₂₋₃ (Mg,Fe,Al) ₅ (Al,Si) ₈ O ₂₂ (OH,F) ₂	Anfibólio ⁽³⁾	W ₀₋₁ X ₂ Y ₅ Z ₈ O ₂₂ (OH, F)
		Bandas escura: Óxidos de ferro ⁽⁴⁾	Fe ₂ O ₃	Óxidos de ferro ⁽⁴⁾	Fe ₂ O ₃	
	Fe ₃ O ₄		Fe ₃ O ₄			
	Comum	Bandas clara: Quartzo	SiO ₂	Quartzo	SiO ₂	
				Clorita	(Mg, Fe) ₃ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·(Mg, Fe) ₃ (OH) ₆	
				Hematita	Fe ₂ O ₃	
		Bandas escura: Óxidos de ferro ⁽⁴⁾	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	Sericita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(F,OH) ₂	
				Óxido de manganês	MnO	
				Pirofilita	(Si ₄ O ₁₀)Al ₂ (OH) ₂	
	Dolomítico	Bandas clara: Dolomita	(Ca, Mg)((CO) ₃) ₂	Quartzo	SiO ₂	
Dolomita				(Ca, Mg)((CO) ₃) ₂		
Bandas escura: Óxidos de ferro ⁽⁴⁾		Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	Talco	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂		
			Pirofilita	(Si ₄ O ₁₀)Al ₂ (OH) ₂		

Legenda: (1) – fosfatos de ferro podem ocorrer em todos os tipos; sulfetos estão presentes ocasionalmente; (2) – pode ocorrer a actinolita: Ca₂(Mg,Fe)₅Si₈O₂₂(OH)₂; (3) – Rocha (2008) estabeleceu essa fórmula geral para os anfibólios, onde: W representa Na e K, X significa Ca²⁺, Na¹⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺ e Li¹⁺, Y representa Mn²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ e Ti⁴⁺, Z refere-se a Si⁴⁺ e Al³⁺; (4) – mineral-minério dominante é a hematita, e de modo subordinado ocorre magnetita.

Fonte: Lima (1997) - adaptado.

Tabela 4.3 – Diferentes tipos de minério de ferro presentes na mina de Alegria da Samarco no Quadrilátero Ferrífero/MG.

MINÉRIO DE FERRO	CARACTERÍSTICAS
Martítico	Coloração cinza escuro fosca, podendo exibir intercalações de lâminas avermelhadas (hematita alterada). A martita é o mineral-minério predominante, sendo minerais secundários: goethita, especularita e magnetita (quantidades abaixo de 15%). O mineral predominante da ganga é o quartzo.
Martítico-especularítico	Coloração entre cinza e cinza azulada brilhante. A mineralogia principal contempla martita e especularita, em que a primeira é mais abundante que a segunda. A goethita está presente em quantidade abaixo de 15% e a magnetita está sob a forma de traços. O mineral predominante da ganga é o quartzo. A caulinita ocorre em pequenas quantidades.
Especularítico-martítico	Coloração cinza azulada brilhante. A mineralogia principal mostra especularita e martita, sendo a primeira mais abundante que a segunda. A mineralogia secundária mostra goethita em quantidades inferiores a 15% e a magnetita aparece em traços. O mineral da ganga é o quartzo, podendo apresentar quantidades pequenas de caulinita.
Especularítico-goethítico	Coloração cinza amarronzada um pouco brilhante. A mineralogia principal compreende especularita e goethita. A martita ocorre em quantidade inferior a 15%. Constata-se a presença significativa de magnetita (entre 15% e 40%). O quartzo é o principal mineral da ganga.
Martítico-especularítico-goethítico	Coloração cinza um pouco amarronzada com mineralogia baseada em três minerais principais: martita, especularita e goethita. O quartzo é o principal mineral da ganga.
Especularítico	Coloração azul brilhante, tendo a especularita como mineral predominante (quantidades acima de 75%). A mineralogia secundária é formada por martita e goethita. O mineral da ganga é o quartzo, podendo exibir caulinita.
Anfibolítico	Coloração castanho acinzentado, tendo anfíbolios alterados a goethita e, menos frequentemente, a quartzo. A goethita e a martita são os minerais essenciais. A especularita e a magnetita estão presentes em menor proporção. O principal mineral de ganga é o quartzo.
Martítico-goethítico	Coloração entre castanho e castanho avermelhado com a presença de martita e goethita como minerais predominantes. A especularita e a magnetita aparecem como acessórios (abaixo de 15%).
Goethítico	Coloração marrom e predominância da goethita, a qual se encontra invariavelmente muito alterada, friável e muito argilosa. As morfologias predominantes de goethita são: botrioidal e terrosa.
Magnetítico	Coloração cinza e o mineral mais abundante é a magnetita.

Fonte: Rocha (2008).

4.1.1. Minerais-minérios de ferro

Durante sua evolução geológica, as formações ferríferas sofreram alterações mineralógicas e intensas modificações texturais que possibilitaram os minerais-minérios de ferro exibirem grande diversidade de formas, como é o exemplo da hematita. Contudo, todas as morfologias são provenientes de diferentes gerações, mantendo relação direta com o grau de metamorfismo e deformação (Henriques, 2012).

Em geral, existem treze óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro conhecidos, sendo os mais importantes listados na Tabela 4.4. Além desses, existem $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeO (wustita), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e FeOOH de alta pressão. Todos os óxidos e oxihidróxidos consistem de Fe, O e/ou OH, diferindo entre si quanto aos aspectos de composição química, valência do Fe e estrutura cristalina (Rocha, 1997 e Mapa, 2006).

Tabela 4.4 - Principais óxidos e oxihidróxidos de ferro.

OXIHIDRÓXIDOS		ÓXIDOS	
Fórmula química molecular	Identificação	Fórmula química molecular	Identificação
$\alpha\text{-FeOOH}$	Goethita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
$\beta\text{-FeOOH}$	Akaganeíta	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita
$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidocrocita	Fe_3O_4	Magnetita
$\delta\text{-FeOOH}$	Feroxihita		
$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferrihidrita		

Fonte: Schwertmann e Cornel (1991) *apud* Rocha (1997).

A hematita é o principal mineral-minério de ferro, podendo ocorrer em diferentes morfologias. As propriedades desse mineral são fortemente dependentes das condições de formação e, desta forma, completamente variáveis. Numa observação ao microscópio óptico sob luz natural, a hematita exibe reflectividade alta e cor branca (Magalhães, 2003 e Rocha, 2008).

A magnetita é um mineral do grupo dos espinélios que se cristaliza no sistema cúbico com hábito octaédrico. A fórmula geral para esse mineral-minério é $(\text{X})(\text{Y})_2\text{O}_4$, onde X representa cátions divalentes que ocupam posições tetraédricas (no caso da magnetita são os cátions Fe^{2+}), e Y cátions trivalentes (no caso da magnetita são os

cátions Fe^{3+}) que ocupam posições octaédricas (Henriques, 2012). Em análise ao microscópio óptico sob luz natural, a magnetita exibe reflectividade alta (mas, inferior a da hematita) de cor cinza ou cinza-claro (Magalhães, 2003 e Rocha, 2008).

A goethita, comumente, ocorre como um produto de intemperismo dos seguintes minerais portadores de ferro: siderita, magnetita, pirita e outros. Esse mineral-minério pode conter quantidades variáveis de água adsorvida, Al_2O_3 , CaO e SiO_2 . Na desidroxilação, a goethita se transforma em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Rocha, 1997 e Rocha, 2008). Numa análise ao microscópio óptico sob luz natural, a presença de goethita é revelada pelos seguintes aspectos: reflectividade moderada, cor cinza-azulado e reflexos internos avermelhados. Conforme Magalhães et al. (2007), a goethita pode ser classificada quanto à composição química nos seguintes tipos:

- ✓ goethita com Si, Al e P – tipo comum, em que o Si é baixo;
- ✓ goethita rica em Al_2O_3 - tipo que pode conter S e P como outras impurezas;
- ✓ goethita com MnO menor que 1% - S, P e Al como impurezas.

No complexo de minas Alegria, a goethita ocorre em diferentes morfologias: fibrorradiada, coliforme, maciça, etc. A geração principal de goethita, nitidamente mais antiga, tem como característica o estabelecimento de substituições de quartzo, óxidos e silicatos de ferro, sem alterar a estrutura original do minério de ferro (Rocha, 2008).

Na Tabela 4.5 são apresentadas algumas propriedades da hematita, magnetita e goethita, complementando o descritivo supracitado para esses minerais.

Tabela 4.5 – Propriedades dos principais minerais-minérios de ferro.

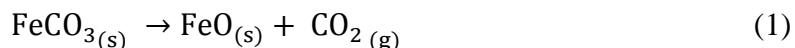
MINERAL	PROPRIEDADES						
	DUREZA (escala de Mohs)	FÓMULA QUÍMICA	ELEMENTOS QUÍMICOS (% p/p)	TEOR EM Fe APÓS CALCINAÇÃO (% p/p)	PESO ESPECÍFICO (g/cm ³)	MAGNETISMO	PROPRIEDADES ÓTICAS
HEMATITA	5,5 – 6,5	Fe ₂ O ₃	Fe: 69,97	69,97	5,26	Paramagnética	Anisotrópica
			O: 30,03				
MAGNETITA	6,0	Fe ₃ O ₄	Fe: 72,40	72,40	5,18	Paramagnética ⁽¹⁾	Isotrópica
			O: 27,60			Fracamente ferromagnética ⁽²⁾	
			Antiferromagnética ⁽³⁾				
GOETHITA	5,5 – 5,5	FeOOH	Fe: 62,90	70,0	4,37	Antiferromagnética	Anisotrópica
			O: 36,00				
			H: 1,00				

Legenda: (1) - Acima de T_C (Temperatura de Curie ~ 956 K); (2) – entre T_C e T_M (Temperatura de Morin ~ 260 K); (3) - Abaixo de T_M.

Fonte: Gomes (2009), Wolff (2009) e Henriques (2012).

4.2. Calcinação de minérios de ferro

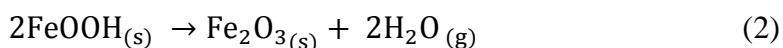
Segundo Alkaç e Atalay (2008) e Alkaç (2007), a decomposição térmica dos minérios de ferro à base de siderita (FeCO_3) – reação (1) sofre os efeitos dos seguintes fatores: cristalinidade, tamanho e porosidade da partícula de minério, temperatura de aquecimento, tempo de processo, tipo e pressão da atmosfera gasosa.



Para Alkaç (2007) e Alkaç e Atalay (2008), a alteração da siderita com a temperatura depende de sua composição química, em especial da presença de impurezas (Mg, Ca, Mn), pois, devido à substituição do ferro na rede cristalina, constatam-se efeitos na cinética de calcinação. No entanto, os autores citados não mencionaram os mecanismos de ação dessas impurezas, nem tão pouco o caráter de seus efeitos (deletérios ou benéficos) na calcinação. Nesse contexto, espera-se que esse mecanismo seja ditado por difusão em escala atômica, semelhante ao que ocorre com a magnesita - $\text{Mg}(\text{CO}_3)$ (Garcia, 2004).

Analisando a curva de TGA (*Thermogravimetric Analysis* – análise termogravimétrica) de minério de ferro granulado rico em siderita, Alkaç (2007) levantou os seguintes eventos característicos: (i) 465°C - 650°C - decomposição térmica e maior ocorrência de perda de massa ($\cong 30\%$) e (ii) 700°C - alcance de estabilidade.

Em trabalhos de processamento de minérios de ferro ricos em goethita, como os de Leonel (2011), Strezov et al. (2011) e Wu et al. (2012), assumiu-se que o produto direto da desidroxilação² da goethita pura é sempre hematita - reação (2). Contudo, a presença de impurezas nesse mineral leva ao estabelecimento de fases intermediárias (Naono et al., 1987 e Leonel, 2011).



Devido à expulsão da água, a desidroxilação dos oxihidróxidos de ferro resulta numa estrutura microporosa e, conseqüentemente, de elevada área superficial. Mas, essa

² Desidroxilação - transformação estrutural que conduz à destruição dos grupos OH^+ , ou a perda de água de cristalização do material. Após ser finalizado, esse processo é seguido por reconstrução da estrutura cristalina (Wu et al., 2012).

área se reduz devido à coalescência dos microporos em mesoporos³, após esse fenômeno que se estabelece em torno de 300°C. Em temperaturas mais elevadas, o material entra em processo de sinterização (Naono et al., 1987, Liu et al., 2013A e Liu et al., 2013B).

No trabalho de Leonel (2011), a curva TGA de amostras *pellet feed* ricas em goethita identificou os seguintes eventos principais: (i) até 200°C - nenhuma reação foi detectada, havendo apenas 0,3% de perda de massa; (ii) de 200°C a 400°C - perda de massa de 3,1% e reação endotérmica de desidroxilação da goethita; (iii) de 400°C a 600°C - não se detectou reação, mas houve perda de massa de 0,2% e perda de voláteis diversos; (iv) de 600°C a 1100°C - não houve reação, mas a perda de massa foi de 0,1%, notando-se ainda perda de voláteis diversos; (v) de 1100°C a 1325°C - nenhuma reação detectada, constatando-se perda de massa de 0,1% e perda de voláteis diversos.

Nos estudos feitos por Weissenborn et al. (1994) e de McCann et al. (2004) com minérios de ferro ricos em goethita foram discutidos aspectos importantes do comportamento térmico em relação às reações de desidratação e desidroxilação, caracterizadas por picos endotérmicos na curva TGA entre 250°C e 400°C.

Num estudo comparativo sobre a degradação estrutural de minérios de ferro com teores alto (9,53%) e baixo (0,85%) de PPC, Strezov et al. (2011) constataram que durante processamento térmico a presença mais intensa de goethita leva o minério de ferro a uma condição mais propensa à degradação granulométrica.

Na abordagem de Wu et al. (2012), a calcinação de finos de minério de ferro ricos em goethita, antes da sinterização, foi avaliada quanto aos efeitos na susceptibilidade magnética. Foi constatada uma intensificação da magnetização desses materiais, sendo os fatores determinantes dessa melhoria na propriedade magnética: (i) a condição de maior porosidade alcançada nos finos de minério de ferro e, (ii) a presença de óxidos mais magnéticos.

³ Mesoporo – poro com diâmetro entre 20Å e 500Å; microporo – poro com diâmetro abaixo de 20Å; macroporo – poro com diâmetro acima de 500Å.

4.3. Sinterização de finos de minério de ferro

4.3.1. Princípios fundamentais

O processo de sinterização pode ser definido como a aglomeração entre partículas num ambiente de aquecimento, envolvendo diferentes mecanismos de transporte de massa em escala atômica induzidos pela alta temperatura (Vieira, 2002; Brito et al., 2007; Furukava, 2007; Molisani, 2009; Calicchio, 2009; Batista, 2010 e Barazani, 2011). Caracteristicamente, esse processo conta como principal força motriz o decréscimo da energia total do conjunto de partículas associada às áreas de superfícies livres e das interfaces. As tensões decorrentes das superfícies e interfaces tendem a diminuir pela redução da área (Neves, 2005).

A densificação e o crescimento de grão são fenômenos simultâneos e concorrentes, normalmente, presentes na sinterização (Kang, 2005 e Tonello 2009). Uma vez que os níveis de densificação e de crescimento de grão no estágio inicial de sinterização são baixos, as discussões em torno desses fenômenos são feitas para o estágio final (Kang, 2005; Molisani, 2009; Tonello, 2009 e Torres, 2009).

Como pontos principais numa análise de densificação e de crescimento de grão, destacam-se: a interação entre os fenômenos, a energia dos contornos de grão e a estabilidade de poros. Em especial para os dois últimos, realçam-se os efeitos de seus parâmetros de controle (tamanho de grão e de poro) que diretamente afetam os mecanismos de transporte de massa presentes (Kang, 2005 e Torres, 2009).

O conceito de estabilidade de poros mostra benefícios para os sistemas reais de sinterização porque enfatiza os modos de eliminação de poros muito grandes que, inicialmente, não foram contraídos e reduzem a taxa de densificação no estágio final de sinterização (Kang, 2005). As variáveis de influência nesta abordagem são: ângulo diedro⁴, número de grãos vizinhos e a razão entre diâmetros do poro e do grão. De acordo com Kang (2005), a contração do poro ocorre na condição de ângulo diedro

⁴ Ângulo diedro - é o ângulo que se estabelece na junção entre dois grãos, sendo determinado pelas energias de interface (tensões interfaciais) e de contorno de grão (Kang, 2005).

abaixo de 180° , um número de grãos vizinhos menor que 6 e o diâmetro do poro deve ser 50% do diâmetro do grão.

Crescimento de grão e densificação operam por mecanismos de transporte de massa similares aos do crescimento de pescoço no início de sinterização. Todavia, a predominância de um fenômeno sobre o outro dependerá do tipo de interação entre os contornos de grão e o poro isolado (Kang, 2005).

O potencial termodinâmico para o crescimento de grão é a diminuição da energia interfacial acionada por diferenças de curvatura entre as partículas, conforme Tonello (2009), ou por diferenças em energia dos contornos de grão segundo Molisani (2009). A continuidade desse fenômeno provoca o desaparecimento de grãos pequenos, visando a conservação de volume no sistema. A taxa de crescimento de grão pode ser influenciada pela presença de poros, inclusões e solutos que inibem ou dificultam a movimentação dos contornos de grão (Molisani, 2009).

A densificação é o fenômeno que requer a aproximação dos centros das partículas. Mas, a ação dos mecanismos de transporte de massa modifica a posição e a forma da partícula (Tonello, 2009). Nesse contexto, há uma maior sensibilidade quanto ao tamanho de grão e à atmosfera dos poros, uma vez que qualquer gás aprisionado nos poros inibirá a densificação (Torres, 2009).

Os processos de sinterização se dividem em: sinterização no estado sólido e sinterização na fase líquida, que são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura. Para Kang (2005), a sinterização no estado sólido ocorre quando o material é densificado no estado sólido na temperatura de sinterização. Já a sinterização em fase líquida ocorre quando uma fase líquida está presente no material durante o processo.

A sinterização no estado sólido tem como forças motrizes as mudanças em: energia livre, curvaturas das superfícies e interfaces, do pescoço de sinterização e de áreas adjacentes (Neves, 2005). Os mecanismos de transporte de massa atuantes nessa sinterização são vistos na Figura 4.1. Tonello (2009) destacou que esses mecanismos se agrupam em duas classes, como apresentado na Tabela 4.6, sendo que apenas uma promove densificação e retração dos materiais.

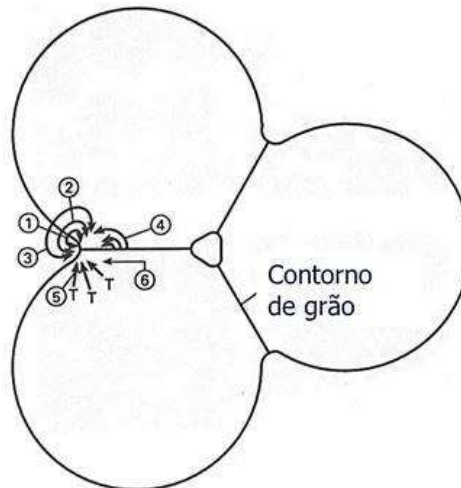


Figura 4.1 – Representação esquemática dos mecanismos de transporte de massa na sinterização no estado sólido: (1) - difusão superficial, (2) - difusão pela rede cristalina devido às discordâncias, (3) – evaporação - condensação, (4) - difusão pela rede cristalina devido ao contorno de grão, (5) - escoamento viscoso, (6) - difusão no contorno de grão (Tonello, 2009 e Coelho, 2012).

Tabela 4.6 – Mecanismos de transporte de massa na sinterização no estado sólido.

CLASSE	MEIO DE TRANSPORTE	ORIGEM	DESTINO	DENSIFICAÇÃO
Superficial	Evaporação-condensação	Superfície	Pescoço	Não
	Difusão na superfície	Superfície	Pescoço	
Volumétrica	Difusão no contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço	Sim
	Difusão pela rede cristalina	Discordâncias	Pescoço	
		Contorno de grão		
Escoamento viscoso	Volume	Pescoço		

Fonte: Kang (2005); Furukava (2007); Tonello (2009) e Coelho (2012).

Em termos de desenvolvimento, a sinterização no estado sólido ocorre em três estágios que se sobrepõem: inicial, intermediário e final (Vieira, 2002; Neves, 2005; Tonello, 2009; Molisani, 2009; Batista, 2010 e Coelho, 2012). Para cada um desses estágios, modelos matemáticos são usados: modelo de duas partículas esféricas para o estágio inicial, modelo de canais de poros para o estágio intermediário e modelo de poros isolados para o estágio final. Embora todos esses modelos desconsiderem o crescimento de grão durante a sinterização, eles permitem a análise da densificação e a avaliação dos efeitos das variáveis de processo (Kang, 2005).

No estágio inicial de sinterização no estado sólido, tem-se a formação de contato entre as partículas, o estabelecimento e o crescimento do pescoço, o aparecimento dos contornos de grão e a perda de área de superfície (Neves, 2005).

O estágio intermediário de sinterização permanece ativado durante a maior parte do processo, onde a microestrutura é caracterizada pela presença de porosidades interconectadas situadas ao longo das junções de três grãos (Kang, 2005). Neste estágio, ocorre a maior densificação do material (Tonello, 2009), além da forte contração, crescimento de grão e perda de identidade original das partículas (Batista, 2010).

O estágio final de sinterização é marcado pelos seguintes aspectos: fechamento progressivo dos poros isolados, elevado crescimento de grão e alcance de níveis altos de densidade do material. Neste ponto, é válido o destaque para os modos de eliminação dos poros isolados, os quais podem ser por um ou mais mecanismos de transporte de massa, dependendo das mobilidades (velocidades de migração) dos contornos de grão e dos poros durante a sinterização (Kang, 2005).

A Tabela 4.7 mostra os principais aspectos microestruturais exibidos durante a sinterização em estado sólido, conforme o estágio em análise.

Tabela 4.7 – Principais estágios da sinterização no estado sólido.

ESTÁGIO	MICROESTRUTURA	DENSIFICAÇÃO	CRESCIMENTO DE GRÃO
Inicial	Crescimento de pescoço	$\cong 3\%$	Mínimo
Intermediário	Densificação	$\cong 90\%$	Pouco significativo
	Formação de porosidade aberta		
	Arredondamento dos poros		
Final	Fechamento de poros	$\cong 7\%$	Elevado
	Final da densificação		

Fonte: Kang (2005), Tonello (2009) e Batista (2010).

A presença de fase líquida durante a sinterização oferece duas vantagens significativas sobre a sinterização no estado sólido: aumenta a cinética de difusão e resulta numa densificação elevada e uniforme da estrutura (Coelho, 2012). O líquido formado pode vir da fusão de um elemento da mistura, da formação de uma fase de baixo ponto de fusão, ou ainda ser resultante da reação entre os constituintes. Os fatores determinantes na formação de fase líquida relacionam-se com as características de cada material, tais como energia superficial, solubilidade, difusividade (Furukava, 2007).

Segundo Neves (2005), existem duas possibilidades de sinterização em fase líquida, dependendo da relação de solubilidade e difusividade do líquido com a matriz: em fase líquida persistente ou em fase líquida transiente. Na sinterização com fase líquida persistente, a fase líquida está presente durante todo processo, exibindo características de molhabilidade e de baixa solubilidade no sólido (Neve, 2005). Já na sinterização por fase líquida transiente, a fase líquida desaparece, devido a sua dissolução no sólido, formando uma solução sólida ou gerando uma nova fase (Neves, 2005 e Furukava, 2007).

Conforme Torres (2009), os mecanismos de densificação na sinterização em fase líquida são dependentes da quantidade de líquido na estrutura e de sua interação com a fase sólida (dissolução entre sólido e líquido, reação para formação de outras fases com liberação ou absorção de energia, etc.), existindo sempre uma importante contribuição das forças capilares.

A ação da fase líquida na fase sólida é determinada pelo ângulo de contato entre essas fases, sendo que valores desse parâmetro menores que 90° permitem maior contato da fase líquida com a sólida, favorecendo a maior densificação da estrutura (Kang, 2005). A molhabilidade da fase líquida sobre as partículas sólidas pode ainda ser determinada pelo ângulo diedro. Quanto mais próximo de 180° estiver esse ângulo, menor será a penetração de líquido no contorno de grão (Molisani, 2009).

A teoria clássica da sinterização em fase líquida divide a densificação presente em três estágios (Figura 4.2): inicial, intermediário e final, desenvolvidos por meio de mecanismos distintos que costumam ser identificados ou não em todos os sistemas (Neves, 2005; Kang, 2005; Molisani, 2009 e Torres, 2009).



Figura 4.2 – Representação esquemática dos estágios desenvolvidos ao longo da sinterização em fase líquida (Torres, 2009).

No estágio inicial, denominado rearranjo de partículas, a fase líquida formada flui dentro de finos capilares, devido à diferença de pressão capilar entre os canais das partículas sólidas. Com isso, há o molhamento dessas partículas que, por meio de sua redistribuição, leva à densificação (Kang, 2005). A probabilidade de rearranjo das partículas depende de vários fatores, tais como: quantidade de líquido formado, ângulo diedro, solubilidade do sólido no líquido, distribuição de tamanhos de partículas da fase que permanece sólida e a dispersão da fase que se tornou líquida (Torres, 2009).

No estágio intermediário, denominado estágio de solução-precipitação, ocorre dissolução de partículas sólidas pequenas no líquido e a precipitação nas superfícies sólidas de partículas grandes. Como aspectos importantes, citam-se: ocorrência de densificação, mudança contínua na forma dos grãos pelo achatamento da área de contato, eliminação de poros e coalescimento de pescoços (Torres, 2009).

O estágio final de sinterização em fase líquida (ou estado sólido/coalescência), normalmente, demanda mais tempo do processo. Mudanças na forma das partículas são vistas, favorecendo uma melhor densificação (Torres, 2009).

4.3.1.1. Variáveis de influência

A sinterização depende de uma série de variáveis interligadas entre si, afetando tanto as características de processo (aspectos cinéticos, por exemplo) quanto as do material (compressibilidade, por exemplo). Na Tabela 4.8 são apresentadas algumas dessas variáveis que, em geral, dividem-se em categorias associadas ao material e ao processo.

Tabela 4.8 – Identificação das variáveis de influência na sinterização.

CATEGORIA	IDENTIFICAÇÃO	CARACTERÍSTICAS
Materiais	Composição química	A presença de impurezas, mesmo em concentrações muito pequenas, facilita a formação de fase líquida representada por compostos eutéticos de baixo ponto de fusão.
	Características das partículas	A influência do tamanho de partícula tem base física na Lei de Herring, onde a taxa de sinterização numa dada temperatura é inversamente proporcional ao quadrado do tamanho de partícula do material. Em geral, o comportamento em sinterização depende também da distribuição de tamanhos de partícula e de suas morfologias e porosidades originais.
Processo	Atmosfera	O efeito da atmosfera pode ser crítico para a densificação final do material, pois o gás presente é aprisionado dentro dos poros isolados. Assim, a difusividade do gás tem grande importância: difusividade alta permite que seja alcançada a densificação completa. Contudo, esse fenômeno é impossível com gás inerte ou de baixa difusividade, a menos da aplicação de pressão externa.
	Temperatura	O nível térmico máximo alcançado é um dos parâmetros-chave do processo, pois se responsabiliza pela energia de ativação dos fenômenos de transporte de massa.

Fonte: Kang (2005), Furukava (2007), Jokanovic et al. (2008), Tonello (2009), Calicchio (2009), Umadevi et al. (2011) e Coelho (2012).

4.3.2. Granulação a úmido

A homogeneização da mistura a sinterizar contendo *sinter feeds*, fundentes, combustíveis e aditivos siderúrgicos (lamas, pós de alto-forno e de aciaria, carepa de laminação, etc.) e água forma uma estrutura maior na forma de grânulos ou micropelotas. Esse processo é denominado de granulação a úmido.

A evolução dos conceitos da granulação a úmido de finos de minério de ferro ocorreu diante do crescimento das técnicas de análise em laboratório que permitiram esclarecer os efeitos de variáveis desconhecidas, como a forma das partículas, a fração de vazios do leito, etc. Em grande parte, essa análise em laboratório teve como força motriz o modelamento matemático do processo, cujos detalhamentos podem ser vistos nos estudos de Kapur e Runkana (2003), Venkataramana et al. (1999) e Venkataramana et al. (2002). Nesses trabalhos, destacaram-se os efeitos das características das matérias-primas e do equipamento de granulação na distribuição granulométrica das micropelotas da mistura a sinterizar granulada.

Quando se avalia a eficiência da granulação a úmido, um dos requisitos-chave é a distribuição granulométrica das micropelotas, pois ela afeta diretamente o desempenho da sinterização e as propriedades finais do sinter. Para tanto, a estrutura da micropelota deve equilibrar as presenças de partículas nucleante, intermediária e aderente. Nesse contexto, atenta-se para a minimização da quantidade de partículas intermediárias, devido aos seus efeitos deletérios no mecanismo de crescimento da micropelota e na permeabilidade do leito (Honorato, 2005 e Takehara, 2004).

A tecnologia atual em granulação a úmido de finos de minério de ferro é a granulação seletiva que permite o controle da estrutura de poros do sinter, por meio do posicionamento do minério poroso no centro da micropelota, evitando-se a penetração de escória e possibilitando o aproveitamento de minérios goethíticos microporosos (Sakamoto et al., 1997 e Oyama et al., 2009).

4.3.3. Processamento a quente

O leito de sinterização é constituído por zonas marcadas por reações específicas que dependem de dois fenômenos: um químico (combustão do coque fino e/ou antracito) e outro físico (transferência de calor), após ignição da mistura a sinterizar (Honorato, 2005).

Observando-se um corte transversal do leito de sinterização (Figura 4.3), vê-se que o perfil térmico estabelecido exhibe dois domínios: (i) superior para as zonas de resfriamento e reação, em que ocorrem simultaneamente sinter formado e em formação; (ii) inferior para as zonas de secagem e úmida, onde está a mistura a sinterizar. Ao longo desse leito, as fases sólida e gasosa trocam entre si as funções de fornecedora e receptora de calor. Na parte superior, o sinter transfere calor para os gases, enquanto que na região inferior os gases aquecidos da combustão de combustíveis aquecem a mistura a sinterizar (Honorato, 2005). Castro (2012) modelou matematicamente as interações entre as fases sólida e gasosa no leito de sinterização, considerando-se as reações termoquímicas que se estabelecem entre essas fases.

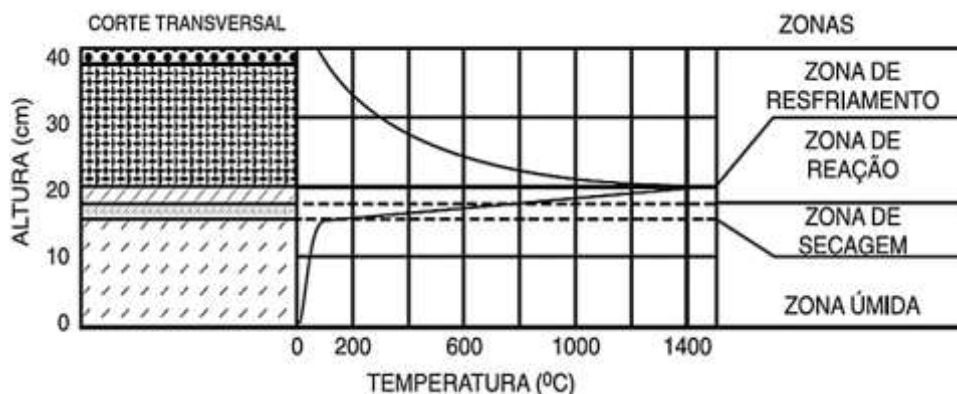
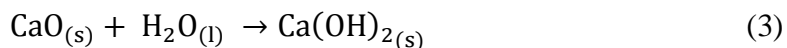


Figura 4.3 – Corte transversal de um leito de sinterização, ilustrando o perfil térmico estabelecido ao longo do processo (Honorato, 2005 adaptado).

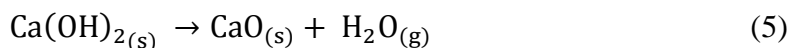
Segundo Telles (2010) e Starling (2012), no leito de sinterização (Figura 4.3) as zonas são identificadas em função das temperaturas e das reações químicas predominantes. Nesse contexto, tem-se:

✓ zona úmida – constitui a base do leito, sendo limitada à temperatura máxima de 100°C. As principais reações nesta região são a hidratação da cal e a condensação dos vapores d'água, como descrito nas reações 3 e 4, respectivamente.



Em temperaturas próximas de 100°C, inicia-se a evaporação da umidade da mistura, porém como o vapor é carregado para regiões mais frias nas camadas inferiores, ao passar por 60°C ou 70°C é novamente condensado. Entre 60°C a 100°C, forma-se uma região com umidade da mistura superior à média, e acima de 100°C é iniciada a zona de secagem;

✓ zona de secagem – região onde há a desidratação dos hidróxidos de cálcio (reação 5) e a vaporização da umidade da mistura a sinterizar (reação 6) que são reações endotérmicas. As temperaturas situam-se entre 100°C e 500°C.

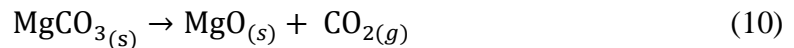
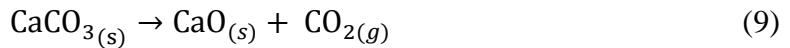


✓ zona de reação – local onde há níveis térmicos diferenciados, indo do aquecimento acima de 500°C, passando pela temperatura máxima do processo e chegando até 900°C. As principais reações de sinterização são desenvolvidas nesta região: combustão do coque, decomposição dos carbonatos, reações no estado sólido e no estado líquido, redução e reoxidação dos óxidos de ferro.

Na faixa de temperaturas entre 500°C e 700°C, inicia-se a combustão do coque pela reação 7 (formação de CO₂) ou reação 8 (formação de CO).



A decomposição dos carbonatos, indicada nas reações 9 e 10, é iniciada com consumo de calor em temperaturas próximas a 700°C.



Entre 900°C e 1300°C, desenvolve-se a sinterização, em que se tem diversas reações químicas e transformações de fase que resultam no sinter, tais como:

- a de estado sólido (abaixo de 1100°C): Fe₂O₃ (hematita) e CaO (óxido de cálcio), levando à formação de calcioferritas;
 - a de estado líquido (acima de 1200°C): calcioferritas em estado líquido incorporam muitos óxidos presentes na ganga dos *sinter feeds* (Al₂O₃, SiO₂, etc.), formando muitos silicatos e calcioferritas complexas⁵;
 - as de redução e reoxidação (desde aquecimento superior até resfriamento): óxidos de ferro secundários;
- ✓ zona de resfriamento – região onde há a precipitação de cristais das fases minerais. E, são essas estruturas que irão conferir ao sinter as propriedades desejadas. Em geral, nesse local a temperatura está abaixo de 900°C.

A Tabela 4.9 apresenta os valores de entalpia de formação (ΔH_f) para algumas reações de sinterização, destacando-se que os mesmos foram estimados a 25°C. Como pode ser visto, a reação de combustão dos finos de coque (*coke breeze*) e/ou de antracito tem caráter exotérmico, fornecendo energia para as reações endotérmicas do leito de sinterização, como a decomposição dos carbonatos e a desidroxilação da goethita.

Tabela 4.9 – Entalpias de algumas reações de sinterização de finos de minério de ferro.

REAÇÃO	ENTALPIA (kJ/mol)
$\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$	-405,9
$\text{C}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)}$	-123,10
$\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	+183,0
$2\text{FeOOH}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	+53,2

Fonte: Lovel et al. (2009).

⁵ Calcioferritas complexas – também identificadas como silicoferritos de cálcio e alumínio - SFCA (*Silico-Ferrite Calcium and Aluminium*).

As reações de sinterização iniciam-se na camada de aderência da micropelota, em que se formam as primeiras escórias. A partir da reação dessas últimas com as partículas nucleantes de minério de ferro são obtidas as escórias secundárias. As características e a quantidade das escórias afetam o rendimento do processo e as propriedades finais do sinter, em especial a resistência mecânica e a redutibilidade (Loo e Leung, 2003; Okazaki et al., 2003 e Debrincat et al., 2004).

As escórias primárias resultam da reação entre Fe_2O_3 e CaO , recebem o nome de ferritos de cálcio (FC) e exibem ampla faixa de composição química, segundo a evolução de temperaturas do processo e, na presença de Al_2O_3 , são favorecidos o início de formação e a estabilização (Hsieh e Whiteman, 1993; Yang et al., 2000; Scarlett et al., 2004; Hsieh, 2005 e Lu et al., 2007). A análise da formação das escórias primárias é importante porque, em aquecimento posterior e em condições redutoras, a reação dos ferritos produzirá fases atuantes na porosidade do sinter (Hsieh e Whiteman, 1989).

A interação entre a escória primária e a partícula nucleante não reagida de minério de ferro recebe o nome de reação de assimilação (Yang et al., 2000). Assim, para a assimilação ocorrer é crítico o acesso da escória primária à superfície das partículas de minério. Esse aspecto é dependente dos seguintes fatores (Loo et al., 1994; Kasai e Saito, 1996; Debrincat et al., 2004; Scarlett et al., 2004 e Nyembwe, 2011): tipo de minério de ferro; composição química do minério – nível de ganga (SiO_2 e Al_2O_3 , especialmente); porosidade do minério; temperatura máxima de sinterização ($T_{\text{máx.}}$); tempo de permanência em $T_{\text{máx.}}$; composição da mistura a sinterizar, em especial a percentagem de finos de aderência; propriedades da escória.

Na Figura 4.4 é ilustrado o desenvolvimento da reação de assimilação, partindo-se da formação da escória primária (Figura 4.4b) pela reação das partículas de minério de ferro com as de fundente na camada de aderência. Em seguida, tem-se a expansão da escória líquida com a dissolução de hematita da partícula nucleante na escória primária, formando a escória secundária (Figura 4.4c).

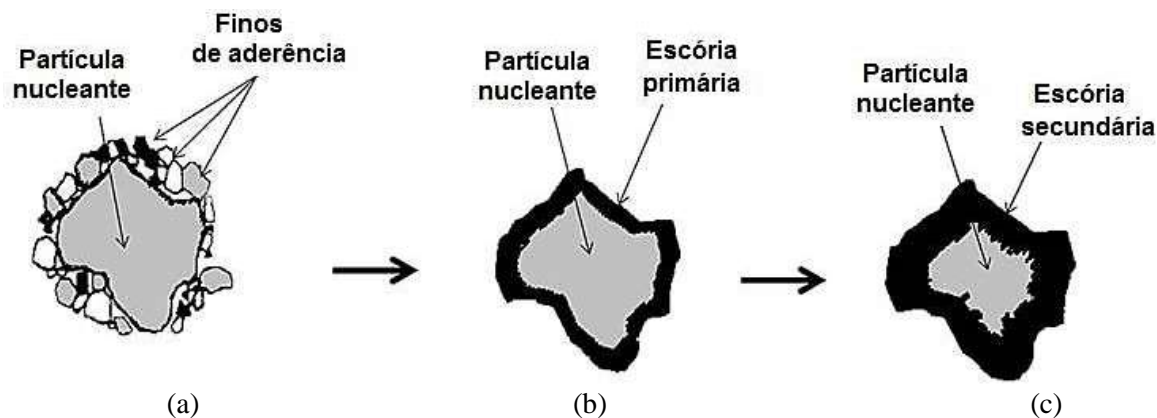


Figura 4.4 – (a), (b) e (c) Etapas da reação de assimilação (Nyembwe, 2011 adaptado).

Resultados de ensaios de assimilação com amostras de mistura com adições crescentes de minérios pisolíticos⁶ mostraram tendência de elevação da taxa de fusão. Assim, viu-se que a assimilabilidade (ou propriedade de fusão) do minério de ferro é dependente de sua porosidade (Loo et al., 1994). Na sinterização de minério de ferro microporoso, como os goethíticos, Okazaki et al. (2003) chamaram a atenção para as dificuldades de penetração da escória, devido ao tamanho pequeno de poro presente. O uso de calcinação antes da sinterização para promover o aumento do tamanho de poro do minério com alto teor de goethita não foi eficaz, segundo Loo et al. (1994).

A assimilação é interrompida nos casos de saturação da escória em ferro ou em cal, conforme essa escória esteja na vizinhança de uma partícula nucleante de minério de ferro ou de fundente. Outra situação para a assimilação ser cessada é quando se tem o encontro dos fluxos de duas escórias quimicamente distintas e a coalescência das mesmas antes da assimilação (Loo e Leung, 2003 e Debrincat et al., 2004). O resultado da assimilação é uma escória que se responsabiliza pela união das partículas no sinter. Logo, essa escória determina a estrutura das fases ligantes (Maeda et al., 2004).

⁶ Minérios de ferro pisolíticos – têm a mineralogia principal constituída por hematita e goethita com cristais muito pequenos. A PPC é alta, e a ganga é marcada por teores altos de Al_2O_3 e P.

No estágio de resfriamento, reações de sinterização ainda são possíveis de se estabelecer, sendo que o sinter resfriado lentamente ao ar exibe mais calcioferrita e hematita reoxidada e menos magnetita e silicato. Esses resultados são explicados pela reação da magnetita com escória silicática e oxigênio para formar calcioferrita em pressão parcial de oxigênio baixa, e pela oxidação da magnetita a hematita em pressão parcial de oxigênio mais alta (Hsieh e Whiteman, 1989 e Hsieh, 2005).

Finalizado o processamento a quente, o sinter é fragmentado por britagem, sendo em seguida peneirado para ajustar o seu tamanho às exigências do alto-forno. Em geral, esse ajuste é feito na faixa de 5mm a 40mm, em que o sinter com tamanho abaixo de 5mm é devolvido ao processo de sinterização como fino de retorno. Esse material é benéfico à micropelotização da mistura, devido ao formato irregular de suas partículas e à alta área superficial específica (Telles, 2010). Atualmente, o emprego de finos de retorno tem assegurado melhorias de permeabilidade do leito de sinterização quando adicionados ao final do estágio de granulação a úmido (Matsumura et al., 2013).

Tipicamente, o sinter exibe como fases principais: óxidos de ferro – até 55%; ferritos – até 35%; fase vítrea – até 4% e silicato dicálcico – até 6%. Embora essa composição varie, numa sinterização em temperatura menor que 1300°C e sob basicidade binária constante, as proporções entre as fases são consistentes (Scarlett et al., 2004). Entretanto, a composição química das fases altera-se diante de mudanças na composição química da mistura e nas condições operacionais de sinterização.

Na Tabela 4.10 são apresentadas algumas variáveis do controle operacional na sinterização de finos de minério de ferro, onde se destaca que as mesmas foram agrupadas em classes relativas aos materiais e ao processo. Além disso, nota-se ainda que as atuações das variáveis foram diferenciadas por estágio no processo.

Tabela 4.10 – Variáveis de influência na sinterização de finos de minério de ferro.

CLASSE	IDENTIFICAÇÃO	MELHOR ATUAÇÃO	DESCRIPTIVO
Materiais	Sinter feed	DTP	A permeabilidade do leito é reduzida pela presença de partículas intermediárias, e elevada com partículas esféricas. A forma da partícula nucleante influencia na coleta de outras partículas na granulação: partículas regulares tornam-se esféricas quando reúnem partículas aderentes, enquanto as partículas irregulares resultarão em grânulos com alguma deformidade. Partículas porosas absorvem mais água, reduzindo a quantidade de água livre para a formação de filmes de líquido que levam as partículas a aderirem umas às outras.
		MFP	
		PRP	
	Fundentes	Processamento a quente	Facilita a escorificação das impurezas introduzidas pela ganga dos sinter feeds e pelos combustíveis. A distribuição granulométrica adequada dos fundentes evita a segregação de composição química no leito, uniformizando a formação de escória e, em consequência a matriz do sinter.
Processo	Tipo de misturamento	Granulação a úmido	Afeta a distribuição de tamanhos, forma e resistência dos grânulos, impactando a permeabilidade final do leito e o rendimento do processo.
	Temperatura máxima	Processamento a quente	Juntamente com a atmosfera gasosa e o tempo de processo determinam a composição mineral do sinter. Além disso, afeta a estrutura de poros, pela redução da área e estabelecimento de formas mais arredondadas.
Legenda: DTP – distribuição de tamanhos de partículas; MFP – morfologia das partículas; PRP – porosidade da partícula.			

Fonte: Loo e Penny (1998), Clout e Manuel (2003), Takehara (2004), Lobão (2012), Burchart-Korol et al. (2012), Zhang et al. (2012A) e Zhang et al. (2012B).

4.4. Propriedades do sinter

Macroscopicamente o sinter é um aglomerado de cor preta, cujo aspecto vesicular é destacável (Magalhães, 2003). É constituído de uma parte fundida e outra parte não fundida, formando uma textura heterogênea (Takehara, 2004 e Lobão, 2012).

As propriedades do sinter relacionam-se diretamente com a sua composição mineralógica (Lu et al., 2007; Choudhary et al., 2008 e Nyembwe, 2011). A resistência, a redutibilidade e o rendimento do processo são determinados pela resistência inerente das fases ligantes e também pela estrutura de poros (Yang e Standish, 1991).

Composições mineralógicas típicas de sinter de finos de minério de ferro são apresentadas na Tabela 4.11, em que se destacam as fases ligantes - magnetita, calcioferrita, silicato dicálcio e fase vítrea, além da hematita total (hematita primária e secundária). Nota-se que os níveis de SFCA podem variar de 30% a 50% da mineralogia do sinter, sendo considerada a principal fase ligante desse aglomerado. Logo, as propriedades das calcioferritas tem importância significativa para o desempenho final do sinter (Dawson et al., 1985 e Scarlett et al., 2004).

Tabela 4.11 – Composições mineralógicas típicas de sinter de finos de minério de ferro.

COMPONENTE	PARTICIPAÇÃO (% volume)		
	Kalenga e Garbers-Craig (2010)	Nyembwe (2011)	Zhang et al. (2012A)
Hematita total	26,3	40,32	15% - 30%
Magnetita	29,9	25,80	N/D
SFCA	34,1	30,60	50%
C ₂ S	5,8	3,28	N/D
Fase vítrea	3,9	N/D	N/D
<i>Legenda:</i> SFCA – calcioferritas; C ₂ S – silicatos dicálcicos; N/D – não determinado.			

A Figura 4.5 mostra uma microestrutura de sinter industrial de minério de ferro, destacando-se suas fases e poros. Essas fases têm morfologias distintas e, de um modo geral, as suas disposições mantêm-se quase que invariáveis.

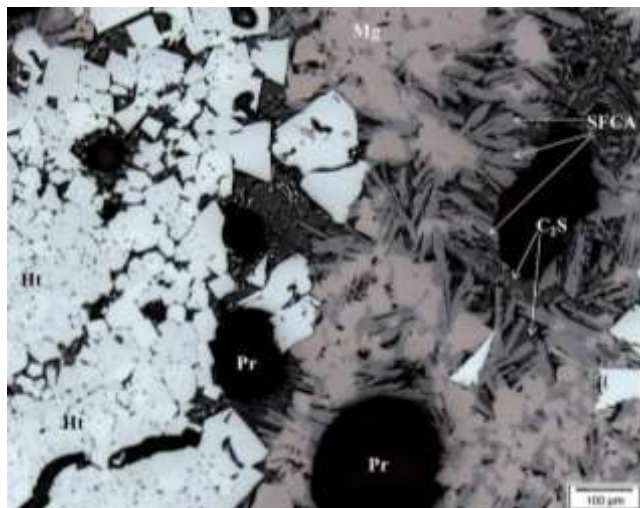


Figura 4.5 – Fotomicrografia apresentando a microestrutura de um sinter, em que se destacam: Ht – hematita, Mg – magnetita, C₂S – silicato dicálcico, SFCA – calcioferrita, Pr – poro (Silva, 2008). **Nota:** microscopia ótica em luz refletida natural.

A magnetita ocorre como: fase formada pela redução em estado sólido da hematita (McCann et al., 2004); minério original, compreendendo o que seria a magnetita martitizada; associada a calcioferritas, ou ainda envolvendo núcleos arredondados de fases silicáticas (Magalhães, 2003).

A hematita se apresenta como: porções parcialmente preservadas dos minérios originais; cristais provenientes de reestruturação que é consequência de coalescência e/ou decomposição de outras fases – magnetita e calcioferrita (Magalhães, 2003).

As calcioferritas, funcionando como um absorvente da quantidade em excesso de cálcio proveniente dos fundentes, se formam por reações no estado sólido no sistema CaO.Fe₂O₃. A partir de incorporações de SiO₂, Al₂O₃ e MgO (vindos de fundentes ou da ganga do minério de ferro) em suas estruturas, as calcioferritas ganham complexidade em forma e composição química (Dawson et al., 1985; Scarlett et al., 2004, Lu et al., 2007 e Tonžetić e Dippenaar, 2011).

A partir de 1200°C, e na presença de fase líquida à base de calcioferritas, a sílica inicia a sua participação no processo de sinterização, resultando na formação de fases silicáticas do sínter. A primeira reação é feita com o CaO para formar silicatos dicálcicos (CaO.SiO₂, por exemplo) (Scarlett et al., 2004 e Lobão, 2012).

As fases silicáticas ocorrem como material neoformado⁷ e como material parcialmente preservado. Desse aspecto decorre a relação entre essas fases e as demais do sinter, sugerindo as seguintes disposições: (i) intercrescimentos com SFCA; (ii) contornos arredondados nas bordas dos fundentes que são porções preservadas desses últimos com a presença de magnésio e de espinélios em seu interior (Magalhães, 2003).

A estrutura de poros no sinter desempenha papel fundamental em suas propriedades a altas temperaturas e na resistência a frio, sem considerar suas ações no desempenho da sinterização (Maeda et al., 2004; Lu et al., 2007 e Nakano e Okazaki, 2011). Sabe-se ainda que essa estrutura de poros é previamente determinada pelas propriedades das escórias fundidas (Higuchi e Heerema, 2005).

De acordo com o mecanismo proposto por Yang e Standish (1991), poros em aglomerados de finos de minério de ferro provêm de sítios de partículas de fundentes e de coque. O tamanho de partícula e a quantidade desses constituintes na mistura a sinterizar tem efeito forte na estrutura de poros (Yang e Standish, 1991) *apud* (Bhagat et al., 2006). Além disso, a composição química dos minérios de ferro (em especial os teores de SiO₂ e de MgO) e algumas condições de processo (temperatura máxima de sinterização e tempo de permanência nessa temperatura, basicidade binária) são fatores de influência na porosidade de sinter e de pelota (Yang e Standish, 1991).

No trabalho de Nakano e Okazaki (2011), assumiu-se que a porosidade do sinter é composta por vazios encontrados, originalmente, na mistura a sinterizar e por aqueles formados na sinterização. Esses autores definiram que a porosidade no leito de sinterização diminui de seu máximo 65% (na região superior, a partir das reações de desidratação, calcinação e combustão) para 40% (na região inferior diante da formação de escória). Enquanto isso, a proporção de poros com diâmetro entre 1mm e 5mm cresce de 5% (na região superior) para 10% (na região inferior).

⁷ Cristais neoformados – correspondem ao material recém-formado por fusão parcial da mistura entre fundentes, parte dos minérios e da ganga, devido às elevadas temperaturas do processo de sinterização ($T > 1300^{\circ}\text{C}$) (Magalhães, 2003 e Nyembwe, 2011).

Em se tratando das propriedades mecânicas e metalúrgicas do sinter, a Tabela 4.12 apresenta as que são mais frequentemente adotadas para o seu controle de qualidade, visando à estabilidade operacional do alto-forno. Ressalta-se que, em função do controle operacional desse reator, os valores apresentados alteram-se para cada siderúrgica. Uma vez que as propriedades metalúrgicas do sinter são avaliadas por padrões internacionais de análise (ISO, JIS, ASTM, etc.), recomenda-se a consulta dos mesmos para maior nível de detalhamento quanto ao cálculo de seu índice de medição.

Tabela 4.12 – Propriedades mecânicas e metalúrgicas do sinter.

IDENTIFICAÇÃO	PADRÃO⁽¹⁾	ÍNDICE DE MEDIÇÃO⁽²⁾	VALOR⁽³⁾
RDI	JIS M 8720	% material -2,36mm	≤28%
TI	JIS M 8712	% material +10mm	≥59%
SI	JIS M 8711	% material +10mm	≥69%
RI	JIS M 8713	% de redução	≥79%

Legenda: RDI - *Reduction Disintegration Index* - Degradação sob redução; TI - *Tumbler Index* - Resistência mecânica à abrasão; SI - *Shatter Index* - Resistência mecânica ao impacto; RI - *Reductibility Index* - Redutibilidade; (1), (2) e (3) – usuais em algumas siderúrgicas brasileiras.

Fonte: Silva (2008).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais utilizados no presente trabalho, a descrição da rota de obtenção da amostra de minério de ferro goethítico para gerar as amostras naturais de *sinter feed*. Descreve-se ainda o procedimento para a produção de amostra de sínter em experimento de sinterização em escala de bancada, destacando-se o estágio de calcinação anterior. São apresentadas também as metodologias empregadas nos diversos ensaios de caracterização efetuados com as amostras do presente estudo.

5.1. Materiais

5.1.1. Identificação das amostras

Os materiais usados neste estudo foram: (i) amostra de minério de ferro goethítico da mina de Alegria do Complexo Mariana/MG da VALE; (ii) amostra de aglomerante – óxido de cálcio de pureza analítica da Vetec Química Fina com especificações: teor de CaO $\geq 95\%$ e PPC $\leq 4\%$; (iii) amostra de combustível – carvão ativado em pó de pureza analítica da Synth. As amostras naturais de *sinter feed* foram geradas a partir da amostra de minério de ferro goethítico. As amostras calcinadas de *sinter feed* e de sínter representam produtos obtidos em escala de bancada.

5.1.2. Preparação das amostras

A amostra de minério de ferro goethítico foi recebida no Laboratório de Tratamento de Minérios do DEMIN/UFOP com uma massa de 52kg. A sequência de preparação dessa amostra é apresentada no fluxograma da Figura 5.1. Executaram-se etapas de fragmentação por britagem (britador de mandíbulas seguido de britador de rolos) e moagem (moinho de barras), seguindo-se de estágios de homogeneização em lona e quarteamento com quarteador tipo Rifles. Finalizados esses estágios, houve a separação por tamanho com peneiramento combinado para dispor o material na faixa granulométrica -3,36mm. A partir da homogeneização e quarteamento dessa faixa granulométrica, obtiveram-se uma amostra para arquivo de 26kg e seis subamostras de 4kg que foram destinadas aos ensaios de caracterização.



Figura 5.1 – Fluxograma de preparação da amostra de minério de ferro goethítico usado presente estudo.

Uma das subamostras de minério de ferro foi homogeneizada e quarteada para retirada de alíquotas para os ensaios de caracterização tecnológica, contemplando características químicas, físicas, térmicas e mineralógicas. Outras duas subamostras foram reunidas e homogeneizadas numa massa de 8kg que foi submetida ao corte granulométrico nas faixas granulométricas: $-3,36\text{mm} +1,182\text{mm}$ (nucleante), $-1,182\text{mm} +0,209\text{mm}$ (intermediária) e $-0,209\text{mm}$ (aderente), e à manipulações para gerar quatro amostras naturais de *sinter feed*. Essas amostras diferenciaram-se pelas participações das faixas citadas na constituição do *sinter feed*, feita da seguinte forma:

- G1 - 70% das partículas $+1,182\text{mm}$, e 30% menores que $0,209\text{mm}$;
- G2 - 55% das partículas $+1,182\text{mm}$, 15% entre $1,182\text{mm}$ e $0,209\text{mm}$, e 30% menores que $0,209\text{mm}$;
- G3 - 30% das partículas $+1,182\text{mm}$, 15% entre $1,182\text{mm}$ e $0,209\text{mm}$, e 55% abaixo de $0,209\text{mm}$;
- G4 - 30% das partículas $+1,182\text{mm}$ e 70% menores que $0,209\text{mm}$.

As condições das amostras naturais de *sinter feed* neste estudo contrariam o que é estabelecido nas plantas industriais: 50% de partículas nucleantes ($+1\text{mm}$) e 35% de partículas aderentes ($-0,25\text{mm}$) (Takehara, 2004). Entretanto, a percentagem de partículas intermediárias ($1,0\text{mm} - 0,25\text{mm}$) na constituição do *sinter feed* é o valor especificado, conforme Takehara (2004).

Nas Figuras 5.2 e 5.3 são apresentados os fluxogramas de manuseios da amostra de minério de ferro goethítico e das amostras naturais de *sinter feed*.

Após a calcinação das amostras naturais de *sinter feed*, as amostras calcinadas foram preparadas (por homogeneização em lona) para a sinterização em escala de bancada e caracterização. Concluídos os experimentos de sinterização, as amostras de sinter foram preparadas (por homogeneização em lona) para caracterização. Os ensaios de caracterização (química, física e mineralógica) das amostras de *sinter feed* calcinado e de sinter utilizaram as mesmas técnicas que a caracterização das amostras de minério de ferro e naturais de *sinter feed*. Para a avaliação das propriedades mecânicas das amostras de sinter, a preparação constou de embutimento metalográfico em resina seguida de condicionamento da superfície externa (por lixamento e polimento).

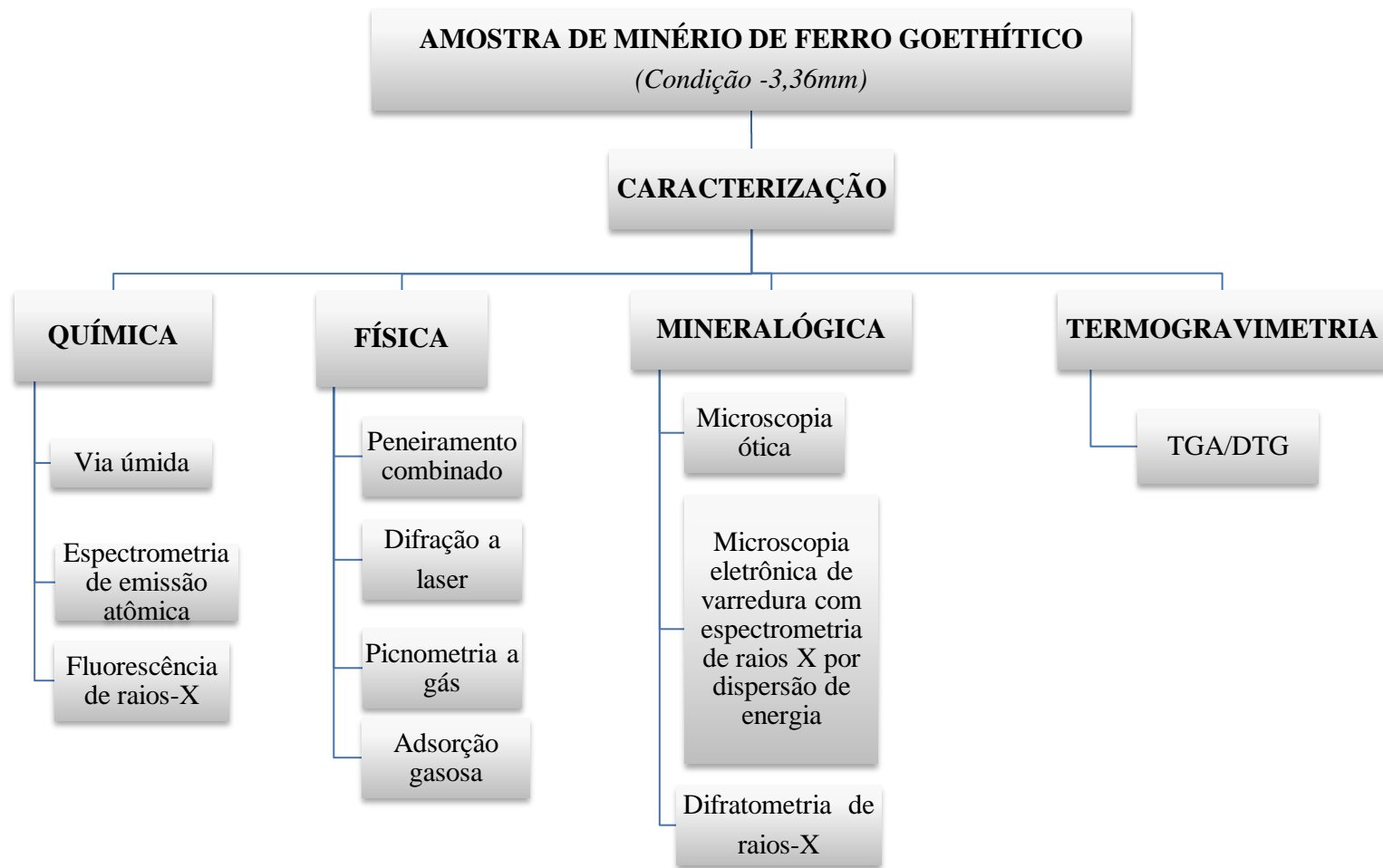


Figura 5.2 – Fluxograma das etapas de caracterização da amostra de minério de ferro goethítico.

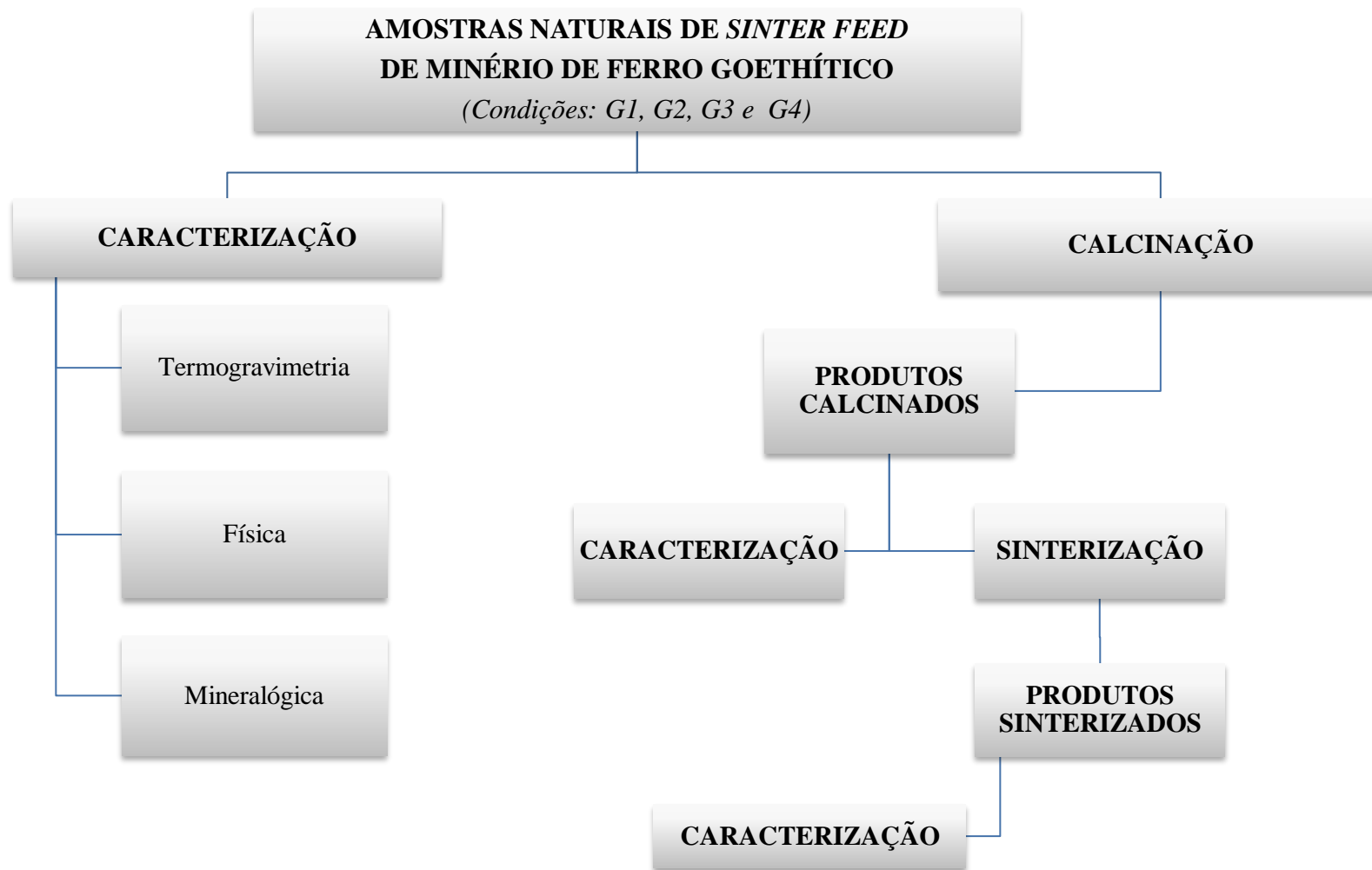


Figura 5.3 – Fluxograma dos ensaios realizados com as amostras naturais de *sinter feed* de minério de ferro goethítico.

5.2. Métodos

5.2.1. Caracterização química

Empregaram-se os métodos de fluorescência de raios X (espectrômetro da marca Philips – PANalytical, modelo MagiX), espectrometria de emissão atômica (espectrofotômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, marca Agilent, modelo 725) e por via úmida, visando os seguintes elementos e/ou compostos químicos: Fe_(T), FeO, SiO₂, Al₂O₃, P, Mn e perda por calcinação (PPC). As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Ambiental do DEGEO/UFOP.

A amostra de minério de ferro goethítico foi avaliada por faixa granulométrica, sendo a sua preparação para a determinação de ferro total e de Fe²⁺ por via úmida caracterizada apenas por secagem em forno mufla a 105°C por 2 horas, antes da aplicação do método do cloreto de titânio III (NBR ISO 9507:2003). A determinação do PPC foi conduzida a 1000°C em forno mufla por 1 hora. A análise dos elementos e/ou compostos químicos presentes na amostra em menores quantidades, conduzida por espectrometria de emissão atômica, necessitou de solubilização prévia da amostra pulverizada (abaixo de 0,053mm) em ácido clorídrico (1:1) aquecido a 80°C.

As amostras naturais de *sinter feed* tiveram suas composições químicas obtidas por média recalculada, empregando-se os resultados de composição química das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro e suas respectivas percentagens de partículas presentes.

As amostras calcinadas foram analisadas via fluorescência de raios X, sendo que a sua preparação para a análise constou apenas de pulverização para a faixa granulométrica abaixo de 0,053mm.

As amostras de *sínter* tiveram as suas composições químicas determinadas por via úmida (ferro total e Fe²⁺) e por espectrometria de emissão atômica (elementos e/ou compostos minoritários), constando a sua preparação para análise dos mesmos aspectos vistos para a amostra de minério de ferro goethítico.

5.2.2. Caracterização física

Como características físicas, avaliaram-se: a distribuição granulométrica, a densidade aparente, a porosidade, a microporosidade e a área superficial específica. Para a distribuição de tamanhos de partículas da amostra de minério de ferro goethítico, adotou-se o peneiramento combinado⁸ feito em duplicata, sendo o resultado obtido representado pela média aritmética dos valores em cada medição. Para a fração fina (-0,037mm), empregou-se o método de difração a laser. A densidade aparente foi determinada pelo método do picnômetro a gás (He). Os dados de superfície específica, de porosidade e de microporosidade foram obtidos pela análise por adsorção gasosa, usando N₂ como gás de adsorção. Na determinação da área superficial específica, adotou-se o modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller) multipontos. A distribuição de tamanhos de poros foi determinada pelo modelo BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Os parâmetros de microporosidade foram avaliados pelo modelo DR - Dubinin-Radushkevich.

Nas instalações do Laboratório de Tratamento de Minérios do DEMIN/UFOP foi realizado o peneiramento combinado, e no Laboratório de Propriedades Interficiais do DEMIN/UFOP as determinações de:

- distribuição granulométrica com o granulômetro a laser da Quantachrome, modelo Cilas 1064, usando a faixa granulométrica fina (-0,037mm) do minério de ferro goethítico. Como condições de análise são citadas: uso de hexametáfosfato de sódio como dispersante (1% p/p), agitação por ultrassom durante 1 minuto e obscuração de 10%;
- densidade aparente com o picnômetro a hélio da Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e. As amostras analisadas foram: minério de ferro goethítico (todas as faixas granulométricas), natural de *sinter feed* (condições G1, G2, G3 e G4), calcinada de *sinter feed* (condições G1, G2, G3 e G4) e sinter (condições STG1, STG2, STG3 e STG4). A análise teve os seguintes aspectos: (i) preenchimento de, aproximadamente, 67% do volume do porta amostra pequeno (12,8cm³); (ii) temperatura ambiente ($\pm 23^{\circ}\text{C}$); (iii) tempo de equilíbrio automático; (iv) pressão alvo igual a 17psi; (v) tempo de purga igual a 4 minutos. Determinou-se a densidade aparente como sendo a

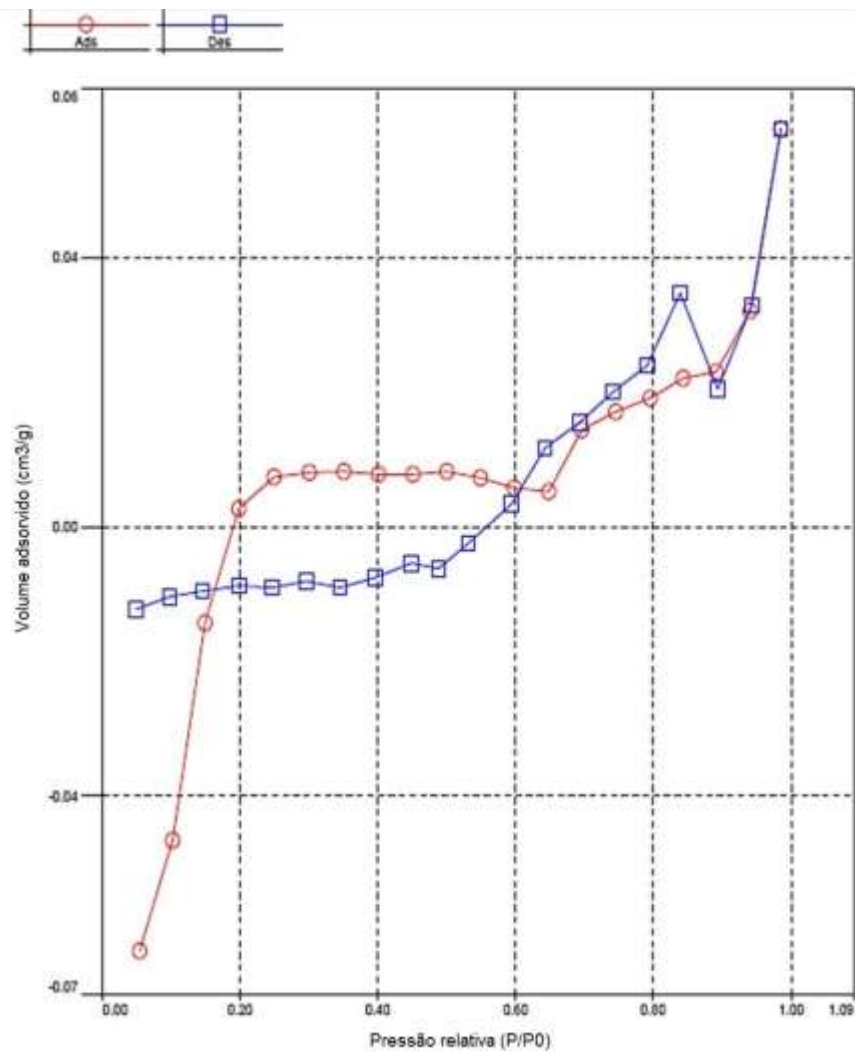
⁸ Série Tyler de peneiras: 6# (3,36mm) → 8# (2,362mm) → 10# (1,67mm) → 14# (1,182mm) → 20# (0,836mm) → 28# (0,590mm) → 35# (0,418mm) → 48# (0,296mm) → 65# (0,209mm) → 100# (0,148mm) → 150# (0,105mm) → 200# (0,074mm) → 270# (0,053mm) → 400# (0,037mm) → <400# (<0,037mm).

média dos valores obtidos em 3 medições, em que o desvio padrão foi de 0,005%;

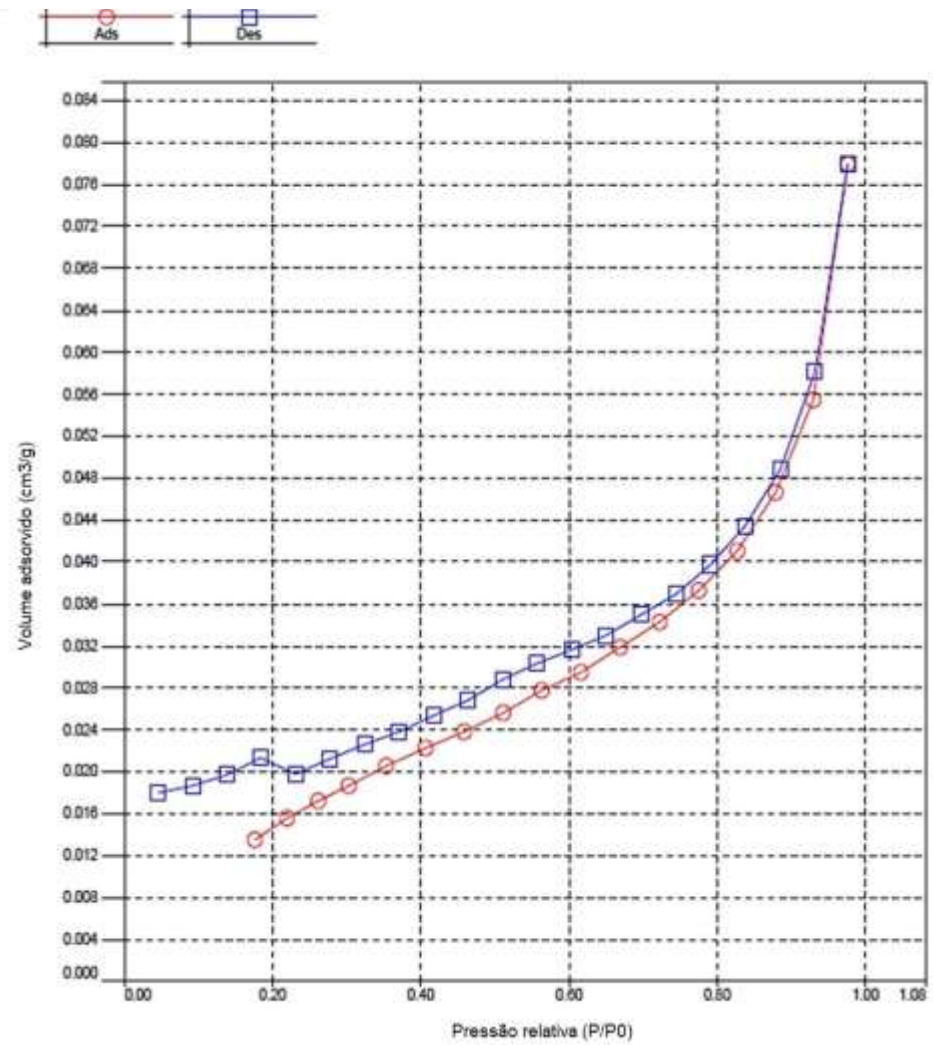
- superfície específica e porosidade com o analisador da Quantachrome, modelo Nova 1200e. As amostras analisadas foram: de minério de ferro goethítico (todas as faixas granulométricas), natural de *sinter feed* (condições G1, G2, G3 e G4), calcinada de *sinter feed* (condições G1, G2, G3 e G4) e sínter (condições STG1, STG2, STG3 e STG4). As condições de ensaio foram as seguintes: (i) preparação da amostra - temperatura de desgaseificação de 195°C, determinada preliminarmente em ensaios de termogravimetria. O tempo de desgaseificação foi de 17 horas; (ii) ajuste do software de controle NOVAVin2 – atraso térmico de 180s (tempo para se estabilizar a medição antes da captura do primeiro ponto da isoterma de adsorção-dessorção). As condições de equilíbrio estiveram entre 60s e 120s para as quais se tem o mínimo e o máximo de tempo, respectivamente, de flutuação da pressão relativa antes de sua tomada como ponto da isoterma de adsorção-dessorção.

Ao serem realizados os primeiros ensaios de adsorção gasosa com as amostras de sínter (STG1 e STG2), constatou-se que os resultados não se ajustavam adequadamente em classes conhecidas de isoterma de adsorção-dessorção ou de histerese. Na Figura 5.4a, nota-se que o sínter STG1 exibiu um comportamento de material que não é poroso, ou é possivelmente macroporoso, tendo uma energia de adsorção alta. Assim sendo, caracteriza-se um material com isoterma do tipo II. A presença de um joelho nessa isoterma na região de baixa pressão ($P/P_0 \cong 0,20$) revela a adsorção em monocamada associada à microporosidade (Condon, 2006). Todavia, a área de microporos na amostra STG1 de $0,00175\text{m}^2/\text{g}$ está abaixo do limite de detecção (LD) do software de controle do porosímetro NOVA 1200e ($\text{LD} \geq 0,01\text{m}^2/\text{g}$). Logo, a medida obtida não foi confiável, assim como a de área superficial de $0,0160\text{m}^2/\text{g}$.

Na Figura 5.4b são vistas as isotermas de adsorção-dessorção da amostra de sínter STG2, destacando a maior proximidade com o comportamento em adsorção de um material com isoterma do tipo II e histerese H3. Entretanto, os últimos pontos da isoterma de dessorção da amostra de sínter STG2, não coincidiram com os primeiros de sua isoterma de adsorção. Então, os resultados de área superficial e dos parâmetros de porosidade e de microporosidade dessa amostra de sínter também foram colocados em dúvida.



(a)



(b)

Figura 5.4 – Isothermas de adsorção-dessorção de amostras de sínter: (a) condição STG1 normal; (b) condição STG2 normal.

Na Figura 5.5 é visto que com a pulverização da amostra de sinter STG1 alcançou-se uma maior proximidade de comportamento de um material com isoterma do tipo II e histerese H3, mas houve cruzamento das isotermas de adsorção-dessorção em pressão relativa (P/P_0) de 0,43 com ligeiro distanciamento entre elas até P/P_0 de 0,15. As implicações desse aspecto nos resultados são desconhecidas da literatura, mas há unanimidade em assumir como reflexo da preparação da amostra, como citado por Condon (2006). Adicionalmente, quando se consideram fatores, tais como: (i) heterogeneidade microestrutural e mineralógica do sinter, devido à composição feita a partir de diversos materiais (minério de ferro, combustível, fundente, pós, lamas e resíduos siderúrgicos variados); (ii) falta de conhecimento em torno dos mecanismos de formação e de modificação da estrutura de poros do sinter, concluiu-se que há muito a ser explorado na técnica de adsorção gasosa para caracterizar a área superficial específica, os parâmetros de porosidade e de microporosidade dos aglomerados de finos de minério de ferro.

Com base no exposto acima, prosseguiu-se com a pulverização das demais amostras de sinter para a faixa granulométrica abaixo de 0,053mm como uma forma de obter resultados mais confiáveis de área superficial específica, parâmetros de porosidade e de microporosidade com a técnica de adsorção gasosa. Isso porque com a quebra das ligações entre as partículas, principalmente, as da matriz (parte fundida) do sinter, presume-se pela ocorrência de maior exposição dos poros à desgaseificação (estágio de preparação da amostra). Conseqüentemente, estabeleceria o maior contato com o adsorbato (nitrogênio).

Logo, os resultados de caracterização física das amostras de sinter referem-se à condição pulverizada das mesmas para a faixa granulométrica -0,053mm.

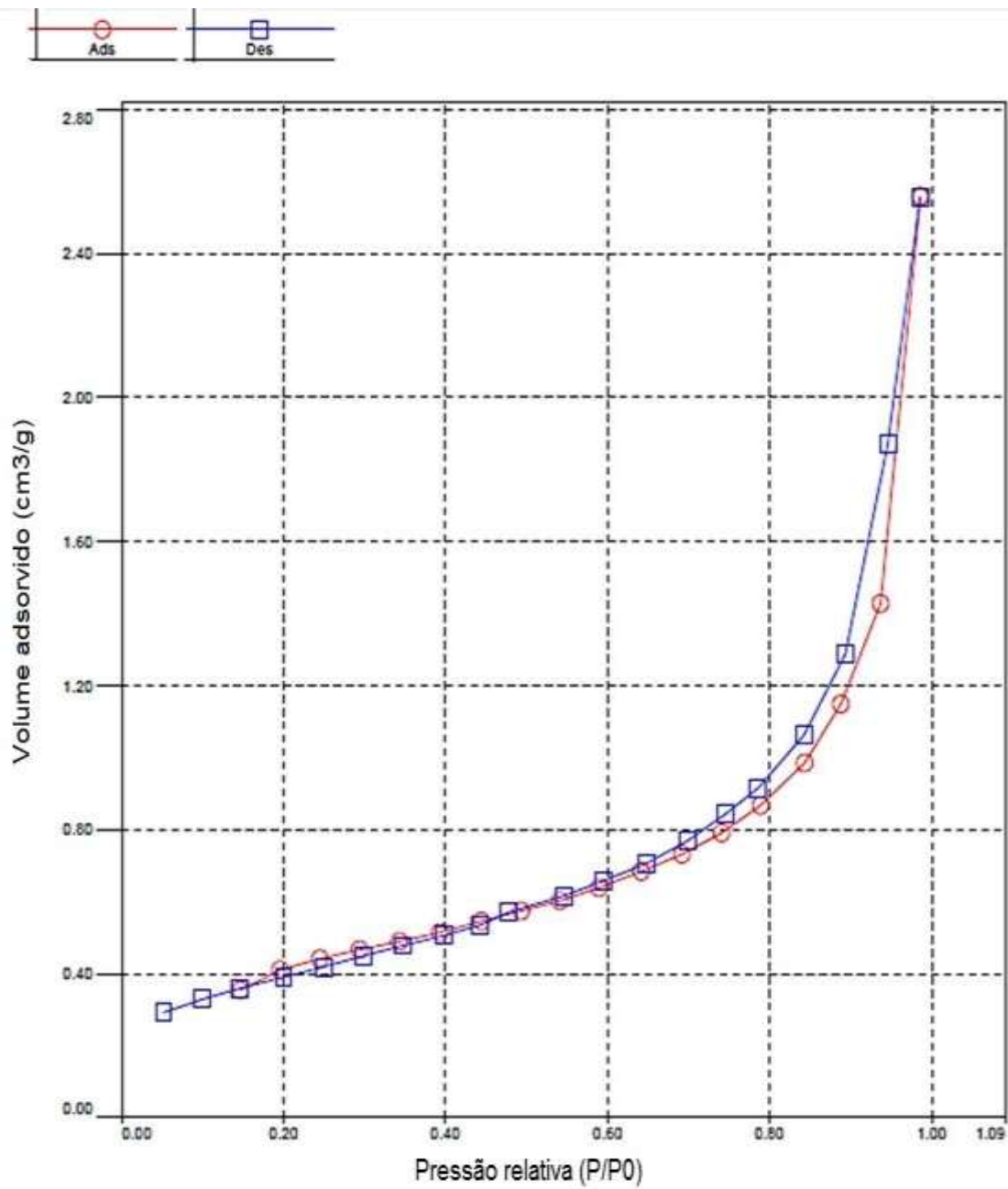


Figura 5.5 – Isotermas de adsorção-dessorção da amostra pulverizada de sínter STG1.

5.2.3. Caracterizações mineralógica e microestrutural

As caracterizações mineralógica e microestrutural das amostras (minério de ferro goethítico, *sinter feeds* – natural e calcinado e sínter) foram efetuadas por difratometria de raios X, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS).

Na difratometria de raios X foi utilizado o método do pó total. O equipamento usado foi o difratômetro da PANalytical, modelo Empyrean equipado com tubo de cobre (radiação Cu-K_α com $\lambda = 1,5405\text{Å}$) do Laboratório de Difração de Raios X do DEGEO/UFOP na condição de varredura em arranjo 2 θ no intervalo de 2° até 70°. A amostra de minério de ferro goethítico foi analisada em todas as suas faixas granulométricas, sendo os difratogramas gerados interpretados de posse dos padrões característicos de difração dos minerais presentes: distância interplanar (d), intensidade e posição (2 θ) dos picos de difração. Destaca-se que o banco de dados com os padrões de difração é o PDF-2/ICDD e os códigos de referência dos mesmos não foram aqui listados devido a grande variedade obtida, pois a amostra em questão não é pura. As amostras de *sinter feed* (natural e calcinada) e de sínter também tiveram seus difratogramas analisados com o auxílio do mesmo banco de dados e com procedimento idêntico ao empregado com a amostra de minério de ferro goethítico.

A quantificação mineralógica da amostra de minério de ferro goethítico foi efetuada por microscopia ótica de luz refletida, usando seções polidas de todas as faixas granulométricas da mesma. Tais seções foram obtidas de procedimentos tradicionais de embutimento metalográfico a frio, de modo que se preparassem suas superfícies para avaliação ao microscópio. Foi empregada resina acrílica incolor em pó e seu respectivo catalisador da marca Arotec na proporção 2:1. A sequência de lixas adotada foi a seguinte: 220# → 400# → 600# → 800#. O polimento foi efetuado em dois estágios: um grosseiro com pasta de diamante (6 μm , 3 μm e 1 μm), e outro fino de acabamento final com suspensão aquosa de alumina (0,05 μm).

O microscópio utilizado foi o microscópio ótico da Leica modelo DMLP do Laboratório de Espectroscopia Infravermelha e Termogravimetria do DEMIN/UFOP.

A quantificação das fases minerais foi efetuada pelo método da contagem de pontos, adotando-se um total de 500 pontos e um erro de 5%. A descrição qualitativa das características microestruturais – forma, contornos dos grãos, texturas, estruturas dos poros, associações minerais, etc. da amostra de minério de ferro goethítico, da amostra calcinada de *sinter feed* e da amostra de sinter (em todas as condições de estudo) foi efetuada por microscopia ótica e eletrônica.

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM 6360 LV com espectrômetro dispersivo em energia da ThermoNORAN, modelo QUEST do Centro de Microscopia da UFMG. As condições de análise do microscópio eletrônico foram as seguintes: voltagem aplicada de 20kV e corrente elétrica de 10nA. As imagens obtidas são de elétrons retroespalhados, e os dados de microanálise que revelaram a composição química das fases foram obtidos pontualmente.

5.2.4. Análise térmica

As análises térmicas das amostras (minério de ferro goethítico e naturais de *sinter feed*, segundo suas faixas granulométricas constituintes) foram executadas no Laboratório de Espectroscopia Infravermelha e Termogravimetria do DEMIN/UFOP, usando N₂ como atmosfera de análise. A decomposição térmica das amostras foi caracterizada por análise termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG), a partir das quais se registraram variações de massa das amostras e a presença de reações durante o aquecimento. Inicialmente, os ensaios de TGA com a amostra adotaram como principais condições de análise: temperatura final de 1000°C, taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de N₂ de 100mL/min, sendo 90mL/min para a amostra e 10mL/min para a balança, e com isoterma de 5 minutos. Entretanto, para os ensaios com a amostra natural de *sinter feed*, alteraram-se a temperatura máxima (700°C) e o tempo de isoterma (40 minutos). Isso feito porque se constatou que a perda de peso da amostra não se alterava significativamente de 700°C em diante. As perdas de peso verificadas para as amostras (de minério de ferro goethítico e natural de *sinter feed*) foram obtidas por média recalculada entre as perdas de peso de cada faixa granulométrica constituinte e suas respectivas quantidades de partículas.

5.2.5. Ensaios de calcinação

Os ensaios de calcinação com a amostra natural de *sinter feed* (condição G1, G2, G3 ou G4) foram realizados em um forno mufla da FortLab, modelo ML 1300 do Laboratório de Sistemas Térmicos, Metrologia e Instrumentação do DECAT/UFOP. Empregou-se navícula de cerâmica que foi preenchida com amostra natural de *sinter feed*, sendo posteriormente carregada no interior do forno mufla, cuja ambiente foi oxidante (ar atmosférico). Após o carregamento, o perfil térmico desse forno evoluiu até a temperatura máxima de 700°C, segundo taxa de aquecimento de 10°C/min. Após ser alcançada a temperatura máxima de calcinação, adotou-se uma isoterma por 35 minutos. Concluída a calcinação, a navícula foi retirada do forno mufla, resfriada ao ar e pesada para determinação do peso do conjunto: navícula e amostra calcinada de *sinter feed*. Comparando-se os pesos (final e inicial - navícula mais amostra natural de *sinter feed*), obteve-se a perda de peso da amostra. Com isso feito e de posse de resultados preliminares das análises térmicas via analisador termogravimétrico, constatou-se que todos os experimentos de calcinação no forno mufla se desenvolveram satisfatoriamente. Isso porque as perdas de peso usando as duas metodologias foram praticamente as mesmas. É importante ressaltar que cada experimento de calcinação adotou 3 réplicas, além do original, com o objetivo de gerar massa suficiente para caracterização e sinterização posterior.

5.2.6. Ensaios de sinterização

A mistura a sinterizar foi constituída por 80% de amostra calcinada de *sinter feed* (condição G1, G2, G3 ou G4), 19,35% de cal e 0,65% de carvão ativado. Esse teor de combustível foi adotado para conferir ao sinter 6,5% de FeO⁹. De posse dessa constituição de mistura a sinterizar, presumiu-se que as simulações em escala de bancada se aproximaram das condições industriais de sinterização de finos de minério de ferro quanto à atmosfera e ao perfil térmico, como será descrito abaixo.

⁹ Percentagem de FeO no sinter industrial apresentada por Lobão (2012). Para a conversão desse parâmetro na quantidade de combustível na mistura a sinterizar, utilizou-se a relação: $(\%) \text{Fe}^{2+} = (3,02) + (0,306) * (\% \text{combustível}) + (4,281) * (\% \text{combustível})^2$, apresentada por Da Costa et al. (1995).

A preparação da mistura a sinterizar compreendeu atividades de homogeneização dos constituintes isolados e sua mistura (em bancada, usando um pedaço de lona). Após o misturamento, seguiu-se a adição de água na mistura (massa seca de 100g) que foi feita manualmente com o auxílio de um dosador pulverizador. Para granular a mistura a sinterizar com maiores proporções de partículas grosseiras no *sinter feed* (amostras calcinadas de *sinter feed* G1 e G2) foi necessária uma quantidade de água de 40mL, enquanto que foram necessários 50mL de água para granular misturas mais finas (amostras calcinadas de *sinter feed* G3 e G4). Com isso, confirmou-se que uma maior quantidade de finos na mistura a sinterizar demanda o aumento da água necessária para a granulação, como encontrado por Leonel (2011).

À medida que se pulverizava a mistura com água na bancada, realizavam-se movimentos típicos (em cascata e catarata) desenvolvidos no interior de um tambor misturador. Assim, mesmo diante de limitações técnicas nesse estágio, seguiu-se o procedimento de granulação da planta industrial de sinterização. Ressalta-se que a dosagem de água foi um ponto crítico na preparação da mistura a sinterizar, pois minérios de ferro porosos como os goethíticos exigem maior quantidade de água para promover a ligação entre as suas partículas. Nesse contexto, tornou-se importante controlar ao máximo a adição de água na mistura, de modo que se evitasse a deformação do leito e, conseqüentemente, a queda de sua permeabilidade.

Após preparada, a mistura a sinterizar foi disposta sobre uma placa cerâmica (23cm x 12cm x 3cm), de modo a constituir um leito de sinterização próximo ao verificado na esteira da planta industrial. Na Figura 5.6 é apresentado um esquema representativo da constituição do leito de sinterização em escala de bancada do presente estudo. Nessa figura pode ser observado que não houve atenção especial para o estabelecimento das dimensões do leito: altura, largura e comprimento, logo não se identificou a área de sinterização. Destaca-se ainda, de posse da Figura 5.6, que os experimentos de sinterização em escala de bancada deste estudo não simularam o efeito parede, desenvolvido na sinterização industrial e nos ensaios em escala piloto, devido às limitações do leito num sistema fechado lateralmente.



Figura 5.6 – Corte transversal esquemático da disposição da mistura a sinterizar granulada sobre a placa cerâmica.

A placa cerâmica com o leito de sinterização foi inserida no forno mufla da FortLab, modelo ML 1300 do Laboratório de Sistemas Térmicos, Metrologia e Instrumentação do DECAT/UFOP. Para a sinterização, o forno mufla teve o seu perfil térmico marcado pelas seguintes taxas de aquecimento:

- 5°C/min da temperatura ambiente até 300°C com permanência nesse nível térmico por 10 minutos;
- 5°C/min de 300°C até 700°C com permanência nesse nível térmico por 10 minutos;
- 10°C/min de 700°C até 1000°C com permanência nessa temperatura por 10 minutos;
- 10°C/min de 1000°C até 1200°C com permanência nessa temperatura por 10 minutos;
- 10°C/min de 1200°C até 1280°C com permanência nessa temperatura por 2 minutos.

Assim, desenvolveram-se 5 rampas de aquecimento para o forno mufla, sendo que as duas iniciais menores foram adotadas para aquecer lentamente a placa cerâmica, evitando-se seu trincamento por choque térmico. Com relação à carga de sinterização, o nível térmico até 700°C viabilizou as reações químicas de hidratação e desidratação da cal, condensação de vapores d'água e vaporização da umidade, combustão da fonte de carbono. Ao sair de 700°C, rumo à temperatura máxima da sinterização, desenvolvem-se outras reações no leito, tais como as de estado sólido (abaixo de 1100°C) e no estado líquido (acima de 1200°C). Para essa evolução, praticou-se uma taxa/rampa de aquecimento maior (10°C/min).

Para sustentar as condições adotadas (temperatura máxima e tempo de sinterização, taxa de aquecimento do forno, etc.) nos experimentos de sinterização em escala de bancada deste estudo foi realizado, previamente, um levantamento de alguns trabalhos de literatura, tais como:

- Hsieh e Whiteman (1989) - pré-aquecimento lento das amostras (taxa de aquecimento de 5°C/s) até 800°C, precedendo a sinterização. Isso feito para se certificar da retirada de umidade ou ligante usado na preparação da amostra antes da sinterização, evitando-se degradação por crepitação;
- Loo e Leung (2003) - sinterização se desenvolveu com perfil térmico: (i) taxa de aquecimento de 20°C/s; (ii) temperatura máxima de 1300°C; (iii) encharque de 2 minutos, aproximadamente; (iv) taxa de resfriamento de 2°C/s – baixa, simulando condições de equilíbrio no interior do reator;
- Zhang et al. (2012B) - atmosfera gasosa foi controlada pela razão de CO e CO₂ na escala de 0,05 até 0,2, simulando o ambiente redutor. Fluxo forçado de ar (2L/min) e sinterização em até 20 minutos (simulação de condições de equilíbrio). Finalizado experimento, as amostras foram retiradas do forno e resfriadas ao ar.

O resfriamento da amostra de sínter (STG1 – obtida com *sinter feed* calcinado G1, STG2 – obtida com *sinter feed* calcinado G2, STG3 – obtida com *sinter feed* calcinado G3, STG4 – obtida com *sinter feed* calcinado G4) foi realizado no interior do forno mufla em ar atmosférico. Por meio de um sistema de exaustão não forçada desse forno, assumiu-se que os gases formados na sinterização em escala de bancada tenham sido retirados do sistema. Ressalta-se que tal resfriamento não representou as condições industriais de sinterização de finos de minério de ferro.

Após o resfriamento do sínter até a temperatura ambiente, prosseguiu-se a sua retirada do forno mufla. Para evitar a retirada de amostra de sínter que tomou contato direto com a placa cerâmica (fundo do leito), retirou-se apenas a amostra de sínter da metade superior do leito de sinterização. Considerando-se as perdas do processo, a massa de sínter obtida foi de, aproximadamente, 80g, a qual se mostrou suficiente para a realização dos ensaios de caracterização.

5.2.7. Propriedades mecânicas do sinter

A resistência mecânica a frio do sinter está relacionada com a habilidade de suas fases minerais resistir ao trincamento e à propagação de trincas (Bristow e Loo, 1992 e Loo e Bristow, 1994). Para caracterizar a susceptibilidade a propagação de trincas em cada fase do sinter são adotadas técnicas de indentação para determinar a microdureza e a tenacidade a fratura (Yang e Loo, 1997; Ying et al., 2006 e Sinha e Ramna, 2009). Em geral, a propriedade mecânica do aglomerado é determinada ponderando-se o valor de cada fase e a participação volumétrica da fase. Para a microdureza (HV) do sinter, tem-se a equação (11) apresentada por Yang e Loo (1997):

$$HV = \sum_{i=1}^{i=k} [(HV)_i * (\%Vol)_i] \quad (11)$$

onde i – é a fase em consideração, % Vol. - é a percentagem em volume da fase.

Neste estudo, a caracterização da resistência mecânica das amostras de sinter adotou os seus valores de microtumbler (TI) relacionados com os de microdureza (HV) pela equação (12), como apresentado por Yang e Loo (1997).

$$TI = (0,000231)HV + (0,809) \quad (12)$$

O ensaio para a determinação de microdureza da amostra de sinter foi conduzido em um microdurômetro da EmcoTest, modelo DuraScan10 do Laboratório de Ensaio Mecânicos e Metalografia do DECAT/UFOP. A capacidade de carga desse equipamento vai de 0,01kgf até 10kgf. Para a determinação da microdureza foi adotado o método Vickers cujas condições de medição foram:

- uso de seções polidas das amostras de sinter;
- carga aplicada de 300gf (HV 0,3) para os ferritos de cálcio, e de 100gf (HV 0,1) para a hematita. Essas cargas foram escolhidas, após determinações preliminares de microdureza com outras cargas (maiores e menores), em que se considerou a perfeita visualização das diagonais da impressão;
- tempo de indentação de 15 segundos e execução de 10 medições em cada fase;
- resultado obtido (número de dureza Vickers padrão – HV) foi a média aritmética das medições.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização da amostra de minério de ferro goethítico

6.1.1. Características físicas

A Figura 6.1 apresenta a curva de distribuição granulométrica da amostra de minério de ferro goethítico, em que se verificam os parâmetros d_{50} e d_{80} iguais a, respectivamente 0,836mm e 2,17mm. Considerando que na sinterização o máximo permitido de partículas +0,7mm é de 50% (Takehara, 2004), a amostra atende às especificações granulométricas para este processo.

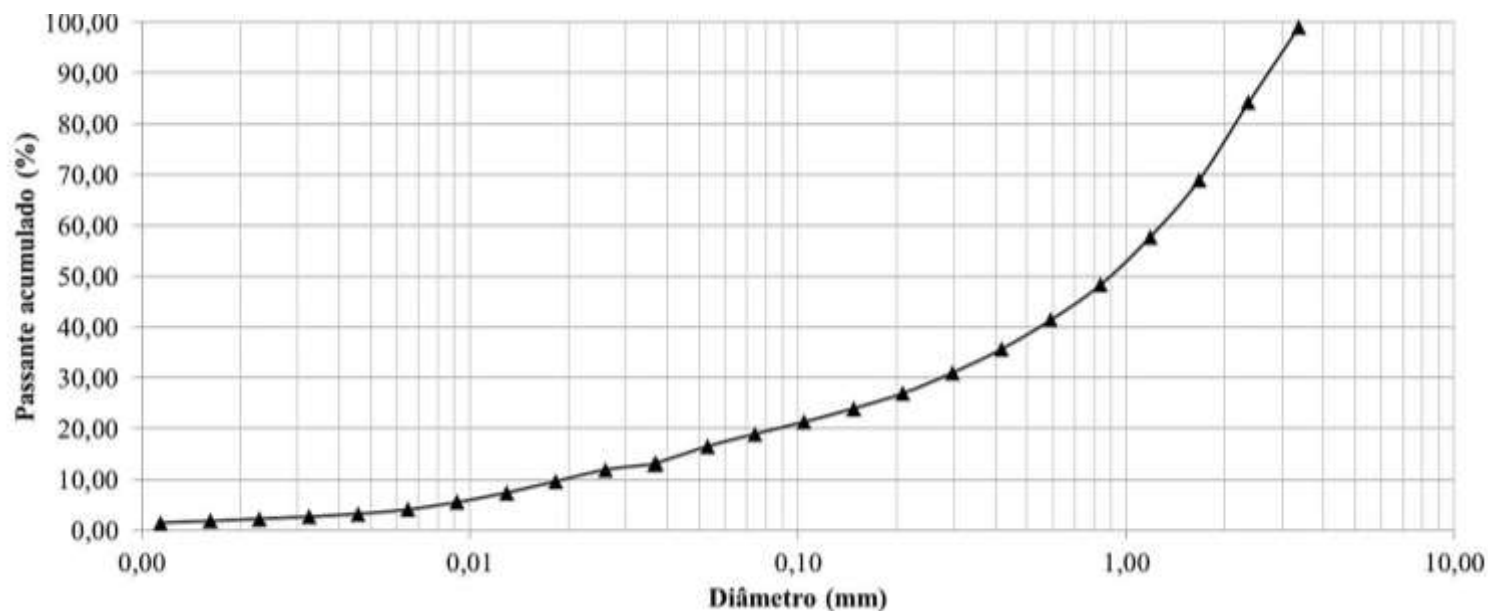


Figura 6.1 – Curva de distribuição granulométrica da amostra de minério de ferro goethítico.

Na Tabela 6.1 são apresentados os dados de densidade aparente, área superficial específica, porosidade e microporosidade da amostra de minério de ferro goethítico por faixa granulométrica. De acordo com essa tabela, vê-se que as faixas granulométricas densas no intervalo +0,296mm - 0,037mm não foram determinantes do valor de $4,63\text{g/cm}^3$ (média recalculada a partir das densidades aparentes de cada faixa granulométrica e a respectiva % retida simples) para a densidade dessa amostra.

Durante as análises de área superficial específica por vários modelos matemáticos: Brunauer, Emmett e Teller (BET), Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e teoria da função densidade não local (*Non-local Density Function Theory* – NLDFT) que são oferecidos pelo software de controle do analisador NOVA 1200e, foram observadas variações diante das hipóteses e simplificações feitas por cada um. Para Condon (2006), não há veracidade nos valores de área superficial específica que não sejam os advindos do modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET). Logo, na Tabela 6.1 são apresentados apenas os valores de área superficial específica pelo modelo BET. Constatou-se que a amostra tem, em média (recalculada), valor de área superficial específica de $10,1\text{m}^2/\text{g}$.

Os dados de porosidade da amostra na Tabela 6.1 foram obtidos pelo modelo BJH, em que se destacaram: (i) volume específico de poros igual a $0,0122\text{cm}^3/\text{g}$; (ii) diâmetro de poro igual a $37,6\text{Å}$. Logo, a amostra de minério de ferro goethítico foi classificada como mesoporosa. A distribuição de tamanhos de poros desse modelo revelou que a presença de mesoporos ($20\text{Å} < d_p^{10} < 500\text{Å}$) foi marcada pelo diâmetro médio próximo de 38Å . Além disso, a ocorrência de macroporos ($d_p > 500\text{Å}$) foi assumida desprezível, pois esteve abaixo de $5,38 \times 10^{-5}\text{cm}^3/\text{Å}/\text{g}$. A análise da microporosidade da amostra de minério de ferro goethítico forneceu os seguintes resultados: (i) tamanho característico de microporo situado entre $30,2\text{Å}$ e $38,1\text{Å}$. É importante observar que o tamanho característico assumido pelo modelo DR é a largura de fenda e não diâmetro. Usando o modelo DA (Dubinin-Astakhov), que assume poro com forma cilíndrica, viu-se que diâmetro estava entre $16,8\text{Å}$ e $19,2\text{Å}$. Deste modo, a amostra de minério de ferro tem tamanho de microporo abaixo do limite de classe ($d_p < 20\text{Å}$); (ii) o volume específico de microporos foi igual a $0,00481\text{cm}^3/\text{g}$.

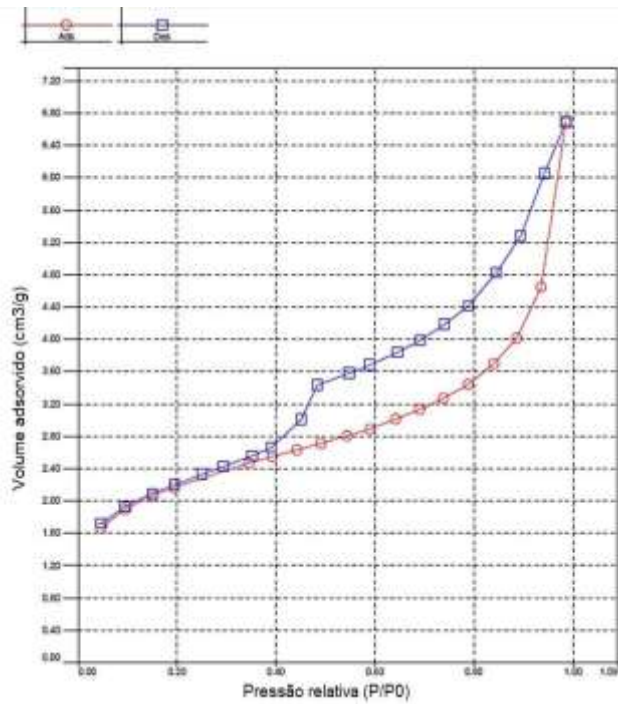
¹⁰ d_p – diâmetro de poro.

Tabela 6.1 – Densidade aparente, área superficial específica, parâmetros de porosidade e de microporosidade por faixa granulométrica da amostra de minério de ferro goethítico.

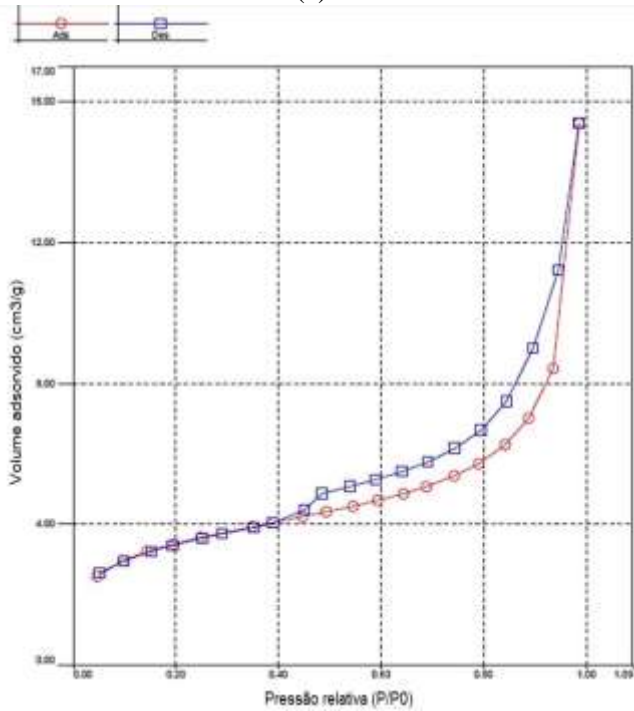
FAIXA GRANULOMÉTRICA (mm)	% RETIDA SIMPLES	DENSIDADE APARENTE (g/cm ³)	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA ⁽¹⁾ (m ² /g)	POROSIDADE		MICROPOROSIDADE	
				VOLUME ESPECÍFICO DE POROS ⁽²⁾ (cm ³ /g)	DIÂMETRO PORO(Å) ⁽³⁾	VOLUME ESPECÍFICO DE MICROPOROS (cm ³ /g)	LARGURA DE FENDA (Å)
+3,36	0,96	4,42	7,82	0,00865	37,50	0,00368	31,12
-3,36 +2,36	14,84	4,53	8,92	0,0109	38,06	0,00419	30,78
-2,36 +1,67	15,22	4,58	8,99	0,00961	37,68	0,00424	30,81
-1,67 +1,182	7,04	4,63	11,65	0,0109	37,70	0,00553	31,90
-1,182 +0,836	13,62	4,55	9,45	0,00988	37,44	0,00449	31,44
-0,836 +0,59	6,89	4,66	9,67	0,0106	37,39	0,00457	30,36
- 0,59 +0,418	5,73	4,61	12,99	0,0134	37,83	0,00615	31,60
-0,418 +0,296	4,67	4,68	10,55	0,0138	38,03	0,00497	30,54
- 0,296 +0,209	4,04	4,75	12,88	0,0124	37,64	0,00606	30,22
- 0,209 +0,148	2,97	4,64	13,17	0,0122	38,25	0,00619	30,62
-0,148 +0,1046	2,66	4,77	9,51	0,0124	37,51	0,00458	31,99
- 0,1046 +0,074	2,37	4,92	9,26	0,0160	36,06	0,00459	34,29
-0,074 +0,053	2,46	4,76	8,99	0,00881	36,05	0,00433	32,76
-0,053 +0,037	3,31	4,80	3,27	0,00706	35,96	0,00166	38,13
-0,037	13,22	4,66	12,21	0,0210	37,51	0,00595	33,80
TOTAL	100,0	4,63⁽⁴⁾	10,1⁽⁴⁾	0,0122⁽⁴⁾	37,56⁽⁴⁾	0,00481⁽⁴⁾	31,74⁽⁴⁾

Legenda: (1) – modelo BET; (2) - para medição do volume específico de poros, o limite de detecção (LD) do software é: $LD \geq 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$; (3) – para a determinação do diâmetro de poro, o limite de detecção (LD) é: $3,5 \text{ \AA} \leq LD \leq 4000 \text{ \AA}$; (4) – média recalculada a partir da % retida simples de cada faixa granulométrica.

Nas Figuras 6.2a e 6.2b estão as isotermas de adsorção-dessorção das faixas granulométricas grosseira (+3,36mm) e fina (-0,037mm) da amostra de minério de ferro goethítico, pois todas as demais faixas exibiram o mesmo perfil dessas isotermas: do tipo II com histerese tipo H3 (alta inclinação para as isotermas, cuja separação é pequena na faixa granulométrica -0,037mm). Esses aspectos mostram a presença de microporos mais largos e de mesoporos na forma de fendas (Condon, 2006).



(a)



(b)

Figura 6.2 – Isothermas de adsorção-dessorção das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) +3,36mm; (b) -0,037mm.

A Figura 6.3 mostra a curva de distribuição de tamanhos de poros que foi observada em todas as faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico.

Nessa curva foi possível constatar sempre um pico máximo de volume de poros no diâmetro de 43Å, aproximadamente, realçando a classificação de material mesoporoso.

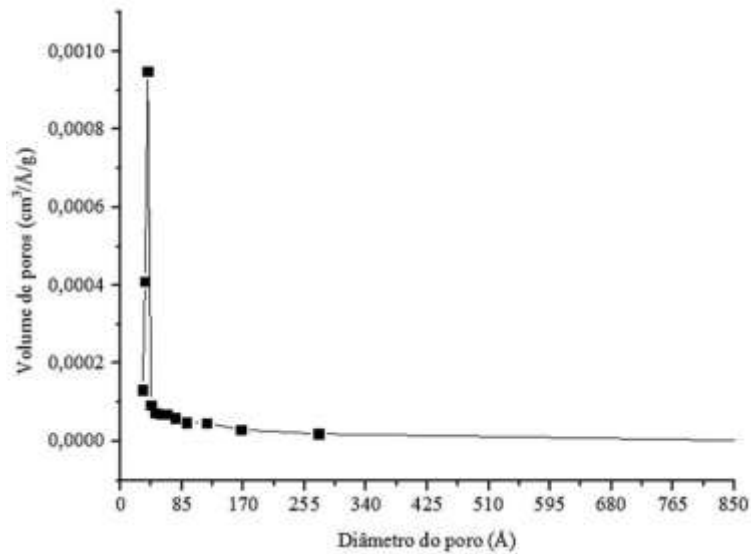


Figura 6.3 - Distribuição de tamanhos de poros da faixa granulométrica +3,36mm da amostra de minério de ferro goethítico.

Na Figura 6.4 é apresentada a curva de distribuição de tamanhos de microporos, segundo modelo DA, que foi exibida por todas as faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico. Essa distribuição aproxima-se de uma distribuição normal de dados com leve assimetria à direita.

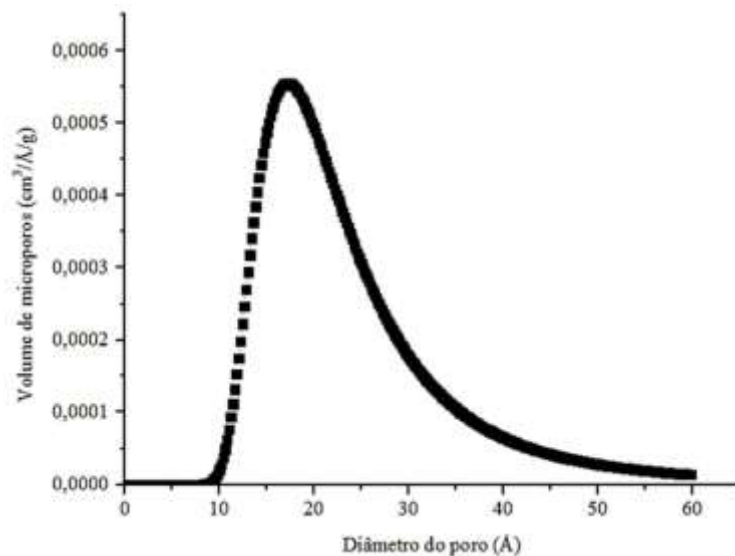


Figura 6.4 - Distribuição de tamanhos de microporos da faixa granulométrica +3,36mm da amostra de minério de ferro goethítico.

Do exposto acima, pode-se concluir que a amostra de minério de ferro goethítico tem características que influenciarão o processo de sinterização.

O estágio de granulação a úmido demandará maior consumo de água para formação de micropelotas, pois haverá disponibilização de água somente após o preenchimento de todos os mesoporos e os microporos presentes (segundo as curvas de histerese, esses poros estão desobstruídos). É possível esperar ainda por influência no tempo de granulação, já que a amostra de minério de ferro goethítico com a quantidade alta de partículas finas (-0,037mm, vide Tabela 6.1) necessitaria de maior tempo para promover o contato dessas partículas entre si e com outras maiores.

Com a amostra de minério de ferro na mistura, a dinâmica de formação das escórias (assimilação) seria afetada. Para Okazaki et al. (2003), a presença de minérios de ferro com alto teor de goethita inibe a penetração da escória, por meio de mecanismos ligados à composição química (notadamente, teores de SiO_2 , Al_2O_3 e PPC) e à mudança na estrutura superficial do minério de ferro, após a desidroxilação: elevação do número de microporos. Leonel (2011) citou que as velocidades de sinterização são aumentadas pela presença de minérios de ferro com alto teor de goethita, devido à reatividade alta desses minérios associada com a área superficial elevada. Nas referências citadas, os autores não estabeleceram valores de área superficial específica ou de volume de microporos de minérios de ferro usados na sinterização que poderiam ser tomados como comparativos para a amostra de minério de ferro goethítico do presente estudo.

6.1.2. Características térmicas

A amostra de minério de ferro goethítico teve comportamento térmico idêntico em todas as suas faixas granulométricas. Na Figura 6.5 está apresentado o comportamento térmico da faixa granulométrica +3,36mm da amostra de minério de ferro goethítico em termos de curvas de TGA e DTG. Isso foi feito porque todas as demais faixas granulométricas dessa amostra exibiram curvas de TGA e DTG com mesmo perfil e eventos principais.

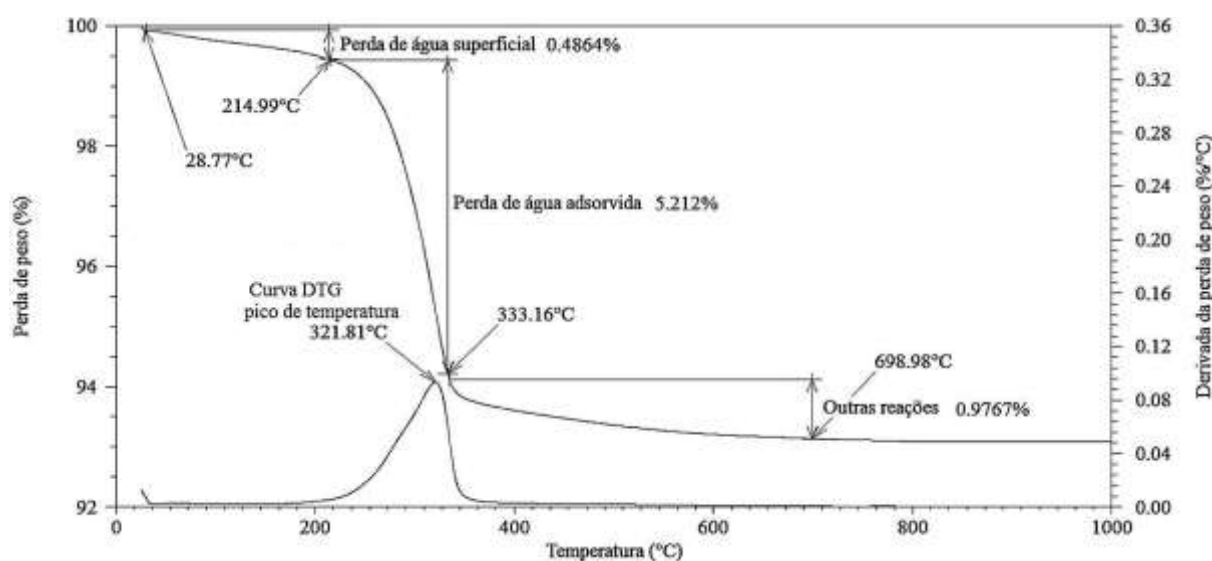


Figura 6.5 – Curvas TGA e DTG da faixa granulométrica +3,36mm da amostra de minério de ferro goethítico.

Na curva de TGA vista na Figura 6.5 são destacados três eventos principais que ocorreram ao longo do período de aquecimento em atmosfera controlada com nitrogênio. O primeiro deles se divide em dois: um que se estabelece até cerca de 30°C para a eliminação da água fisicamente ligada que se mantém apenas por forças de van der Waals; o outro vai até cerca de 230°C, associando-se à perda de água mantida por ligação de hidrogênio (Liu et al., 2012; Costa et al., 2013, Liu et al., 2013A e Liu et al., 2013B). Após a finalização do primeiro evento, inicia-se o segundo que se responsabiliza pela maior perda de peso da amostra. Os intervalos de temperaturas das maiores perdas de peso não variaram entre as faixas granulométricas da amostra, estando entre 200°C e 350°C. Essa perda de peso ocorre devido à desidroxilação resultante da transformação da goethita em hematita, em que a amostra adquire grande parte de seus microporos, como encontrado nos resultados de Naono et al. (1987).

Em média, a desidroxilação da amostra de minério de ferro goethítico teve duração de 35 minutos, período próximo ao obtido por Rocha (2008), que foi de 38 minutos, em suas análises por termogravimetria com amostras de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero – Complexo de minas Alegria – Mariana/MG. A ocorrência de desidroxilação é vista na curva DTG por meio de um pico de temperatura igual a 322°C, aproximadamente.

Para Rocha (2008), a presença de picos relativamente agudos e simétricos nas curvas de DTG mostra que a perda de massa ocorreu de forma relativamente abrupta. Para a amostra de minério de ferro goethítico, os picos endotérmicos nas curvas de DTG de todas as várias faixas granulométricas não exibiram boas definições, nem tão pouco se apresentaram centrados, e sim levemente deslocados para a esquerda como ilustrado na Figura 6.5 para a faixa granulométrica +3,36mm.

Verificou-se a ocorrência de picos de temperatura pouco definidos antes ou após se alcançar a temperatura de máxima perda de massa (vide curva DTG para a faixa granulométrica -1,67mm +1,182mm no Apêndice – Figura AI.1a). Para Liu et al. (2013B), a presença de picos secundários (e menos intensos) ao principal na região de desidroxilação é devido à alta cristalinidade da goethita, indicando que esse fenômeno ocorreu em etapas.

O terceiro e último evento, ocorrendo de 350°C até 800°C, representa a perda de peso relacionada com o desenvolvimento de outras reações no material. Essa última perda de peso ficou abaixo de 1% para todas as faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico. Destaca-se que no intervalo de 550°C a 560°C e para a faixa granulométrica -0,15mm +0,105mm dessa amostra ocorreram picos de temperatura na curva de DTG (vide Apêndice – Figura AI.1b) relacionados à desidroxilação da caulinita ($Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$) (Weissenborn et al., 1994).

Na Figura 6.6 são apresentadas as perdas de peso das faixas granulométricas constituintes da amostra do minério de ferro goethítico, em comparação à perda média de 5,95% (recalculada a partir das perdas de peso e a % retida simples de cada faixa). Nessa figura são observados os níveis mais altos de perda de peso concentrados nas faixas granulométricas mais grosseiras (-3,36mm +1,67mm) que, provavelmente, estão relacionados com os maiores teores de goethita nessas faixas granulométricas, em comparação àqueles vistos para a faixa granulométrica -0,148mm.

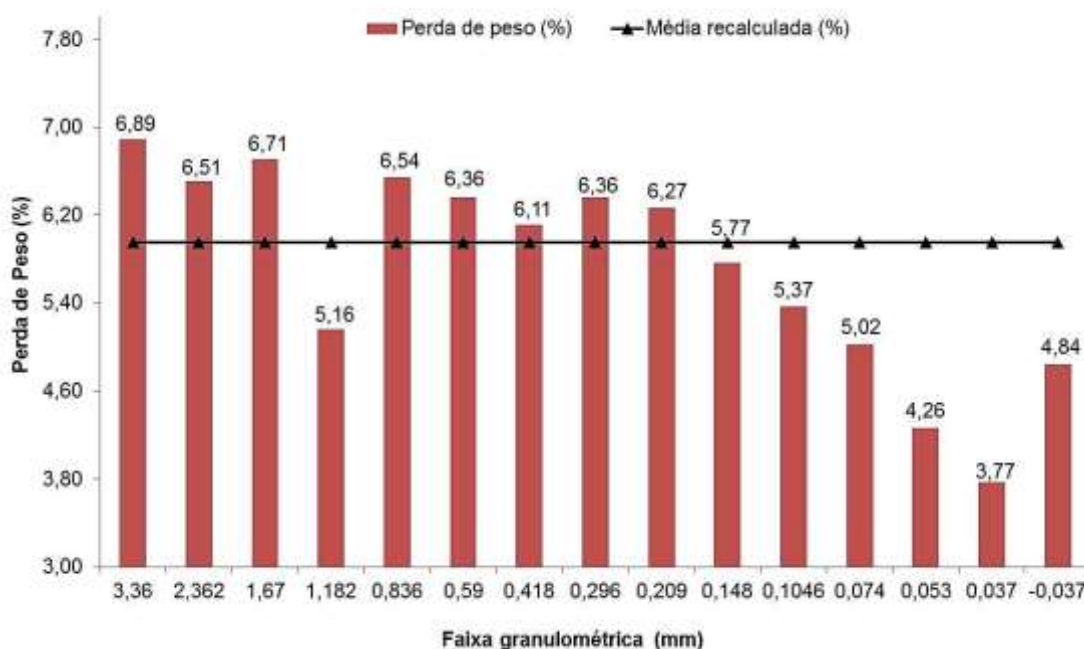


Figura 6.6 – Perdas de peso das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico.

6.1.3. Características químicas

A Tabela 6.2 apresenta os resultados da análise granuloquímica efetuada com as faixas granulométricas constituintes da amostra de minério de ferro goethítico. As faixas granulométricas $-0,150\text{mm}$ apresentam-se como as mais ricas em ferro total ($\text{Fe}_{(T)}$). Na faixa granulométrica entre $0,053\text{mm}$ e $0,037\text{mm}$ ocorre o maior valor de $\text{Fe}_{(T)}$ – $66,44\%$. Nota-se que os teores de sílica (SiO_2) foram menores do que 2% em todas as faixas granulométricas, exceto para a faixa granulométrica $-0,053\text{mm} + 0,037\text{mm}$ que teve menos de 1% de SiO_2 . O teor de alumina (Al_2O_3) está abaixo de 1% no intervalo de $3,36\text{mm}$ até $0,037\text{mm}$, mas na faixa granulométrica $-0,037\text{mm}$ há $1,02\%$ de Al_2O_3 .

As faixas granulométricas entre $0,053\text{mm}$ e $0,037\text{mm}$ exibem os valores mais baixos de fósforo ($\text{P} = 0,118\%$) e de manganês ($\text{Mn} = 0,0474\%$)

Verificando-se os níveis de perda por calcinação (PPC) da amostra de minério de ferro goethítico, vê-se que as faixas granulométricas mais grosseiras entre $3,36\text{mm}$ e $1,67\text{mm}$ exibem os níveis mais elevados, e as mais finas ($-0,053\text{mm}$) os mais baixos.

De um modo geral, é observado na Tabela 6.2 que as distribuições dos elementos e/ou compostos químicos são elevadas nas faixas granulométricas de maiores percentagens retidas.

Fazendo-se uma análise comparativa entre os teores médios recalculados da amostra de minério de ferro goethítico ($Fe_{(T)} = 63,97\%$, $SiO_2 = 1,46\%$, $Al_2O_3 = 0,759\%$, $P = 0,168\%$, $Mn = 0,0649\%$ e $PPC = 6,05\%$) com os parâmetros de qualidade química de minérios de ferro usados em algumas plantas industriais de sinterização brasileiras: teor de $Fe_{(T)}$ (62,60% a 64,91%), SiO_2 (6,03% a 6,71%), Al_2O_3 (0,46% a 0,99%), P (0,025% a 0,051%), Mn (0,070% a 0,72%) e PPC (0,40% a 2,12%)¹¹, vê-se que a amostra em questão encontra-se dentro dos parâmetros de qualidade química, exceto para os altos teores de P e PPC.

Levando-se os aspectos acima para a realidade do controle operacional de uma planta de sinterização, a presença do minério de ferro goethítico na mistura a sinterizar levaria a uma avaliação criteriosa de sua participação na mistura a sinterizar, notadamente quanto à qualidade do sinter produzido. Por um lado, o teor de SiO_2 bem abaixo daquele visto em minérios de ferro consumidos em plantas nacionais de sinterização ($\cong 6\%$ de SiO_2) é benéfico para a qualidade do sinter, pois haverá um maior controle na formação de suas fases ligantes. Essa afirmação é feita considerando-se ainda o controle de fatores operacionais importantes, como a quantidade de combustível (e conseqüente pressão parcial de oxigênio), a temperatura e tempo de sinterização, etc. Já por outro lado, todo o P e todo o Mn do minério de ferro goethítico serão transferidos para os silicatos do sinter (Magalhães et al., 2007). Assim, a resistência mecânica do sinter será reduzida, como apresentado por Loo e Bristow (1994).

Considerando-se uma das conclusões do trabalho de Carvalho (2012) quanto à utilização cada vez maior de minérios de ferro marginais/estéreis pela siderurgia, o minério de ferro goethítico destinado à sinterização poderia ser blendado com outras tipologias de minério de ferro em proporções adequadas, para que se ajustem os seus teores de P e de Mn para níveis aceitáveis. Assim sendo, características ótimas de um determinado minério de ferro não existem de uma forma absoluta (Carvalho, 2012).

¹¹ Dados obtidos do Encontro de Especialistas da Área de Redução - 2º Quadrimestre de 2013.

Tabela 6.2 – Resultados da análise química das faixas granulométricas constituintes da amostra de minério de ferro goethítico.

FAIXA (mm)	COMPOSIÇÃO (% peso)										DISTRIBUIÇÃO (%)				% RETIDA SIMPLES
	Fe _(T)	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Mn	MgO	TiO ₂	PPC	Fe	SiO ₂	P	Mn	
+3,36	63,23	0,108	0,0326	1,26	0,687	0,177	0,0590	<LQ	0,0324	6,99	0,95	0,83	1,01	0,87	0,96
-3,36 +2,36	63,58	0,311	0,0401	1,56	0,656	0,173	0,0608	0,0723	0,0463	6,52	14,75	15,80	15,25	13,89	14,84
-2,36 +1,67	63,78	0,186	0,0390	1,33	0,708	0,176	0,0653	<LQ	0,0466	6,56	15,18	13,83	15,95	15,31	15,22
-1,67 +1,182	64,30	0,191	0,0596	1,36	0,685	0,169	0,0629	<LQ	0,0436	6,32	7,08	6,54	7,10	6,82	7,04
-1,182 +0,836	63,54	0,186	0,0337	1,49	0,706	0,171	0,0664	0,0535	0,0432	6,50	13,53	13,89	13,85	13,93	13,62
-0,836 +0,59	63,26	0,191	<LQ	1,65	0,756	0,181	0,0696	0,0575	0,0498	6,51	6,81	7,77	7,42	7,39	6,89
- 0,59 +0,418	63,49	0,188	0,0352	1,72	0,773	0,182	0,0720	0,0634	0,0536	6,40	5,69	6,75	6,22	6,36	5,73
-0,418 +0,296	63,24	0,171	0,0287	1,79	0,767	0,178	0,0699	0,0584	0,0545	6,28	4,62	5,71	4,96	5,03	4,67
- 0,296 +0,209	63,47	0,206	0,0319	1,90	0,797	0,181	0,0711	0,0615	0,0572	6,09	4,01	5,24	4,34	4,42	4,04
- 0,209 +0,148	63,56	0,191	0,0340	1,74	0,818	0,179	0,0700	0,0610	0,0599	5,98	2,95	3,53	3,16	3,20	2,97
-0,148 +0,1046	64,75	0,197	0,0363	1,47	0,806	0,168	0,0652	0,0594	0,0614	5,59	2,69	2,67	2,66	2,67	2,66
- 0,1046 +0,074	64,67	0,203	<LQ	1,18	0,777	0,155	0,0598	0,0550	0,0617	5,07	2,40	1,90	2,18	2,18	2,37
-0,074 +0,053	65,75	0,200	<LQ	1,03	0,722	0,138	0,0577	0,0528	0,0619	4,46	2,53	1,74	2,01	2,19	2,46
-0,053 +0,037	66,44	0,151	<LQ	0,78	0,659	0,118	0,0474	<LQ	0,0635	3,80	3,43	1,75	2,31	2,41	3,31
-0,037	64,79	0,220	0,0299	1,33	1,02	0,147	0,0654	0,0717	0,0955	4,95	13,40	12,05	11,58	13,33	13,22
TOTAL^(*)	63,97	0,209	0,0360	1,46	0,759	0,168	0,0649	0,0480	0,056	6,05	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
LQ			0,0279					0,0053							

Legenda: LQ – Limite de Quantificação; (*) – média recalculada a partir da % retida simples de cada faixa granulométrica.

O fechamento dos resultados da análise química na Tabela 6.2 foi de, em média, 99,9%, sendo considerados apenas os teores dos óxidos e os valores de perda por calcinação.

6.1.4. Características mineralógicas e microestruturais

6.1.4.1. Difratomia de raios X

Nos difratogramas de raios X da amostra de minério de ferro goethítico foram identificadas a goethita e a hematita como fases minerais majoritárias, pois foram identificadas em todas as faixas granulométricas, o quê está coerente com os altos valores de PPC e de $Fe_{(T)}$ da Tabela 6.2. A magnetita foi identificada nas faixas granulométricas +3,36mm e -0,590mm +0,148mm. O quartzo nas faixas granulométricas -2,362mm + 1,67mm, -0,296mm + 0,148mm e -0,037mm. A caulinita, a gibbsita e o talco ocorrem em faixas granulométricas -0,105mm.

Na Figura 6.7 é apresentado o difratograma da faixa granulométrica -0,037mm da amostra de minério de ferro goethítico, em que se verifica a presença das fases minerais citadas acima, excetuando-se a magnetita e a gibbsita. Os difratogramas das demais faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico foram disponibilizados no Apêndice II (Figuras AII.1 até AII.7).

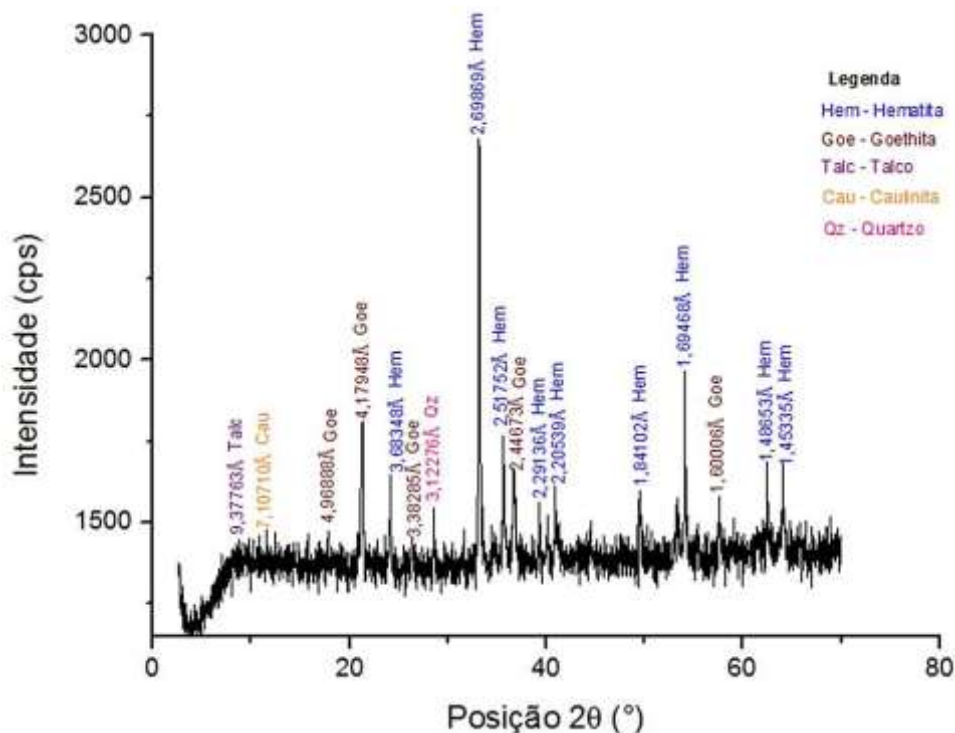


Figura 6.7 – Difratograma da faixa granulométrica - 0,037mm da amostra de minério de ferro goethítico.

6.1.4.2. Microscopia ótica

As partículas da amostra estudada variaram de arredondadas a subarredondadas (Figura 6.8). Nas faixas granulométricas finas (-0,037mm), há a predominância de partículas liberadas e subangulosas (Figura 6.9).

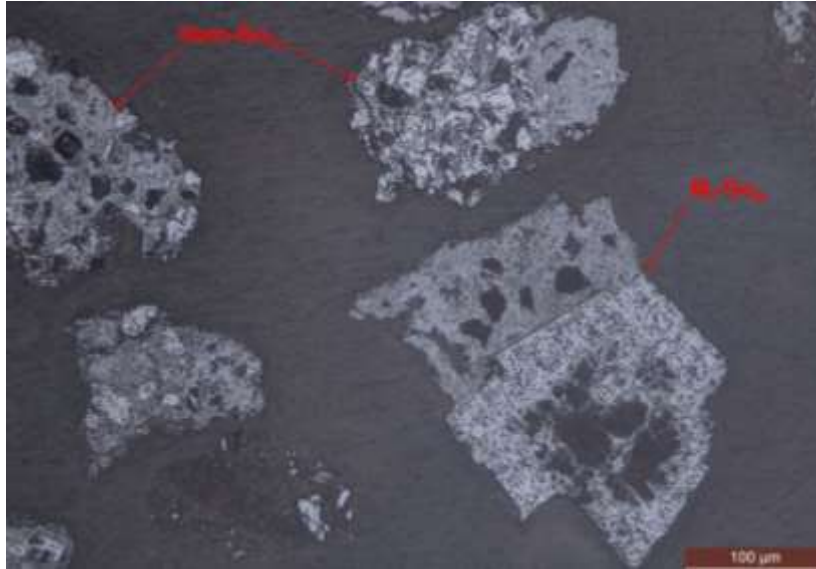


Figura 6.8 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,209mm +0,148mm da amostra de minério de ferro goethítico. *Nota:* microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). *Legenda:* Hem – hematita, Go_m – goethita massiva, M_t – martita.

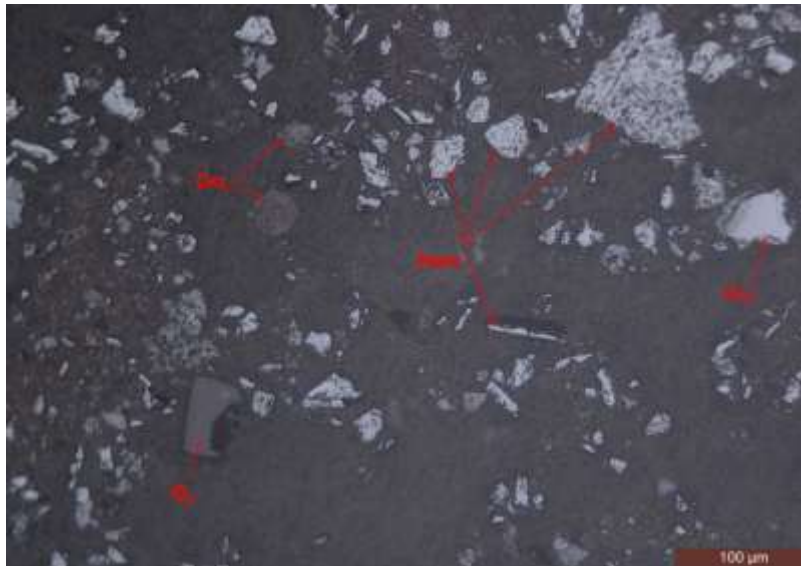


Figura 6.9 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,037mm da amostra de minério de ferro goethítico. *Nota:* microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). *Legenda:* Hem – hematita, Go_m – goethita massiva, Go_t – goethita terrosa, Q_z – quartzo.

As superfícies externas das partículas na amostra de minério de ferro goethítico são rugosas nas faixas granulométricas mais grosseiras (+3,36mm), como ilustrado na Figura 6.10. Nas faixas granulométricas mais finas (-0,037mm), as partículas exibem superfícies externas semirugosas, como apresentado na Figura 6.11.

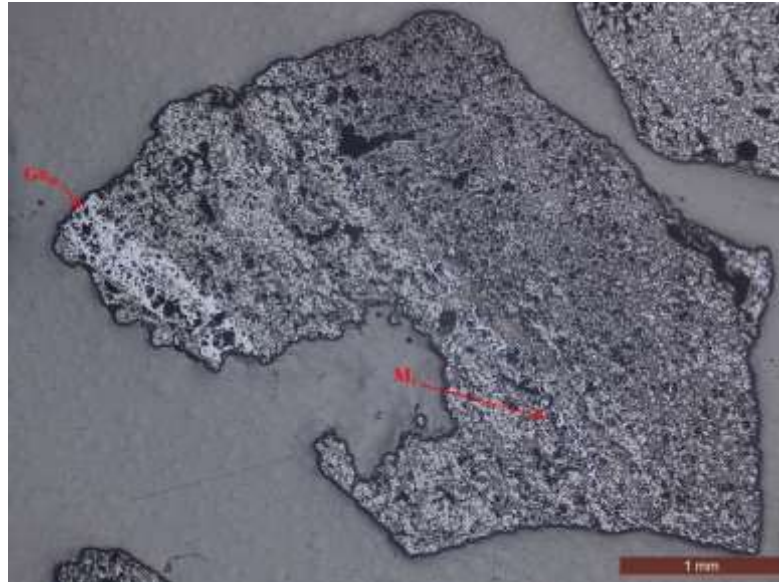


Figura 6.10 – Fotomicrografia da faixa granulométrica +3,36mm da amostra de minério de ferro goethítico. *Nota:* microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos).

Legenda: Go_m – goethita massiva, M_t – martita.

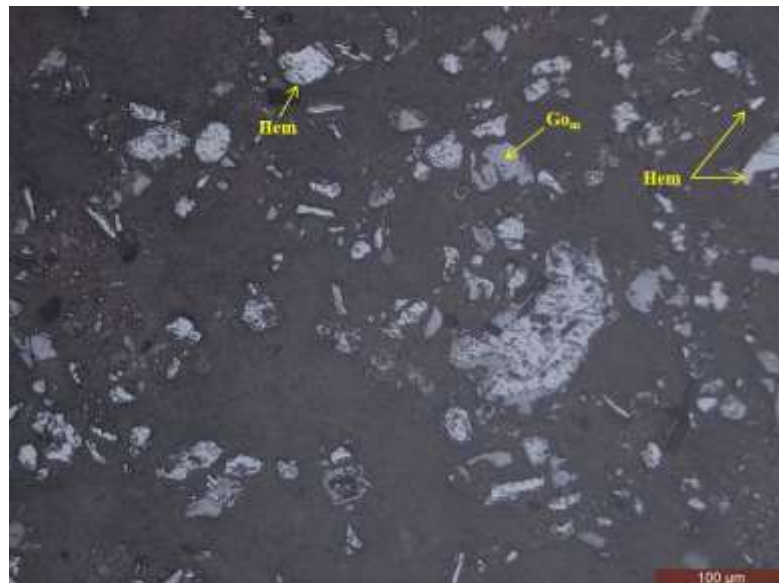


Figura 6.11 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,037mm da amostra de minério de ferro goethítico. *Nota:* microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos).

Legenda: Hem – hematita, Go_m – goethita massiva.

As características das superfícies externas das partículas refletem os tipos principais de contato entre os seus cristais (interdigitado e irregular) e os elevados níveis de porosidade interna. Na Figura 6.12 são ilustrados: (i) a microestrutura (trama) celular (ou alveolar) característica dos minérios da mina de Alegria no Quadrilátero Ferrífero/MG e, (ii) a ocorrência de macroporos, embora o método de adsorção gasosa não tenha indicado essa classe de poros na amostra de minério de ferro goethítico.

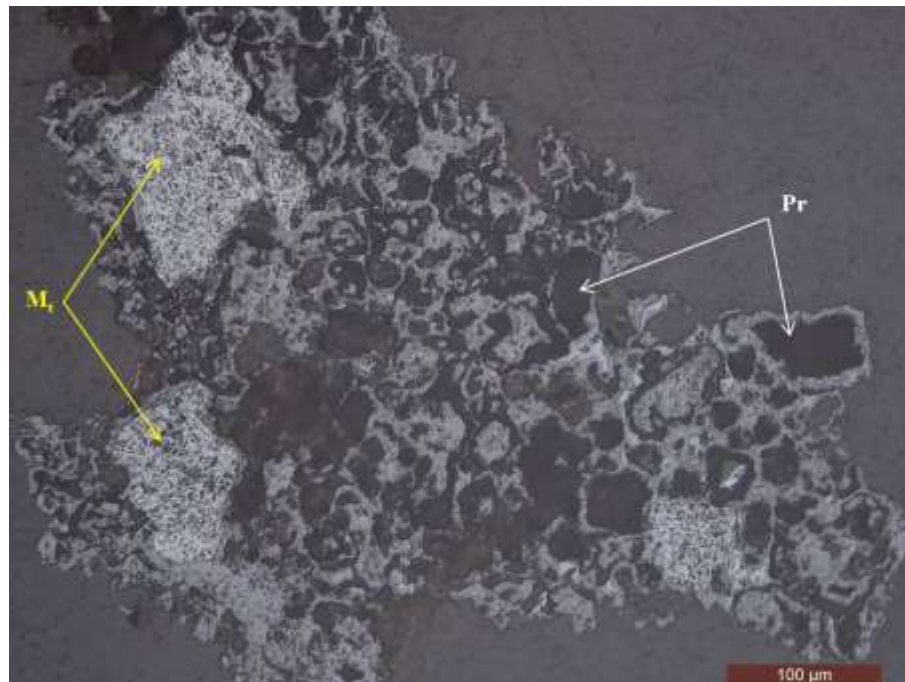


Figura 6.12 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,15mm +0,105mm da amostra de minério de ferro goethítico. *Nota:* microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). *Legenda:* P_r - poro, M_t - martita.

Em geral, notou-se que os cristais ocorrem em associações, principalmente entre os de goethita e de martita, em que a primeira fase constitui uma matriz para a dispersão dos cristais da segunda (Figura 6.13). Os poros na amostra de minério de ferro goethítico são irregulares e, em algumas situações, em seu interior foram vistas partículas pequenas de quartzo, de hematita e/ou minerais outros (Figura 6.14).

Para o processo de sinterização, as características microestruturais exibidas pelas partículas da amostra de minério de ferro goethítico são benéficas para o estágio de granulação a frio desse minério, pois se estabelecerão mais facilmente os pontos de contato entre suas partículas.

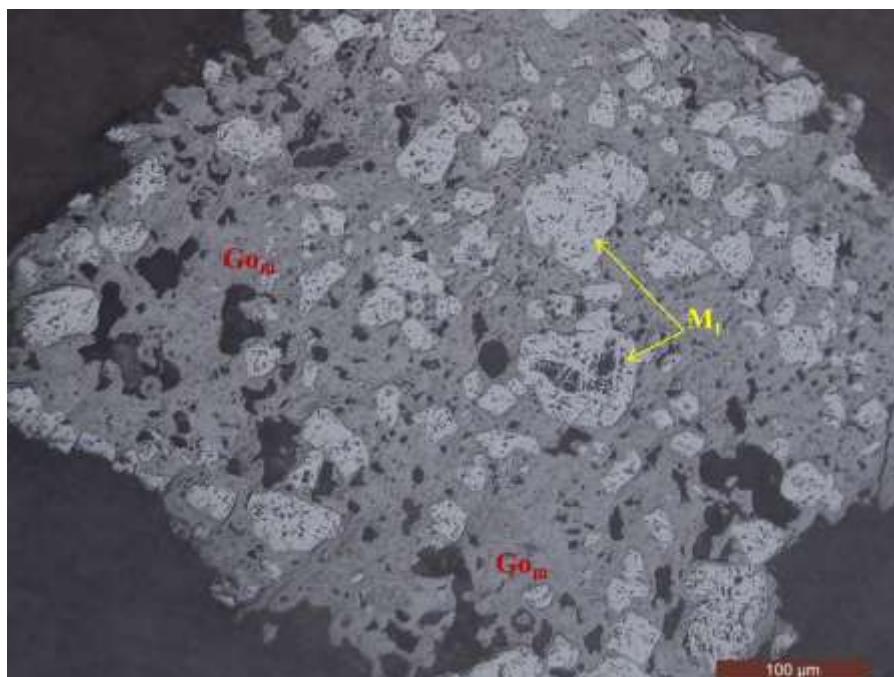


Figura 6.13 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,59mm +0,418mm da amostra de minério de ferro goethítico. *Nota:* microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). *Legenda:* Go_m – goethita massiva, M_t - martita.



Figura 6.14 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,15mm +0,105mm da amostra de minério de ferro goethítico. *Nota:* microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). *Legenda:* Hem – hematita, Go_m – goethita massiva.

A goethita da amostra de minério de ferro goethítico é terrosa predominantemente, ocorrendo ainda com as formas massiva e botrioidal que aparecem como na fotomicrografia da Figura 6.15. A coloração indo de ocre/avermelhado ao cinza-azulado da goethita também é outro aspecto que foi observado.

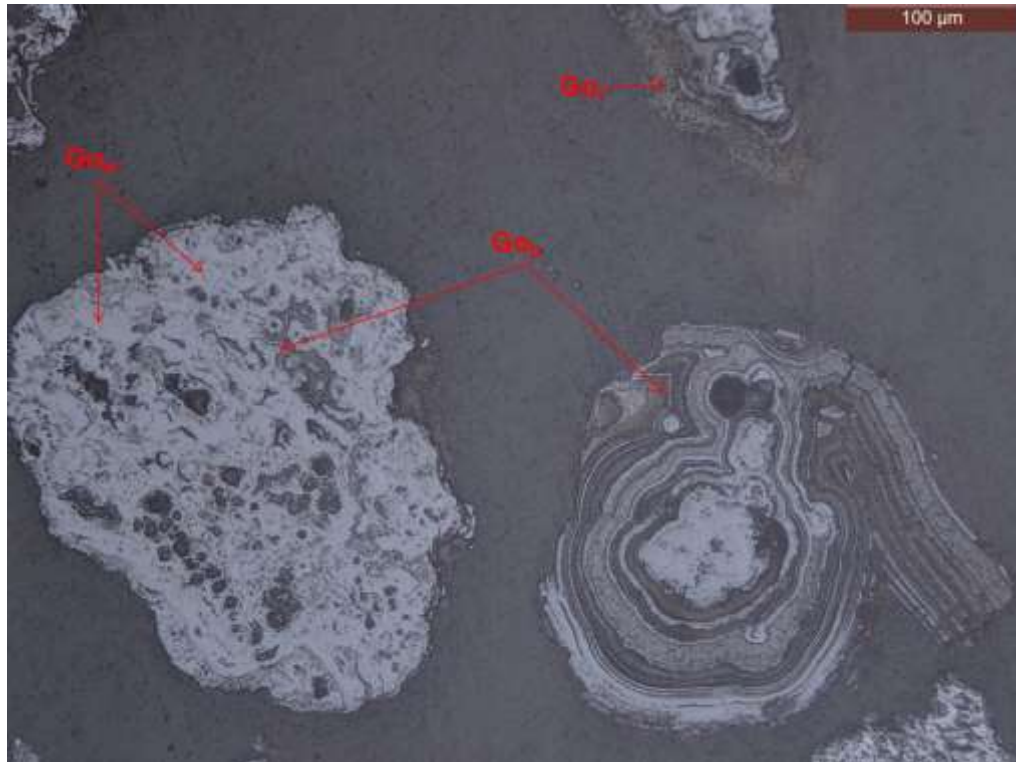


Figura 6.15 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,296mm +0,209mm da amostra de minério de ferro goethítico. **Nota:** microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). **Legenda:** Go_m – goethita massiva, Go_b – goethita botrioidal.

Os cristais de hematita martítica predominam sobre os granulares e lamelares. Cristais de martita (ou de hematita martítica) isolados estão na morfologia em treliça típica e fortemente porosos (Figura 6.16). A associação dos cristais de martita ocorre em faixas específicas como em -2,36mm +1,67mm e -1,67mm +1,182mm, como ilustrado na Figura 6.17, que também mostra a presença de macroporos na amostra de minério de ferro não acusada pelos resultados do método de adsorção gasosa.

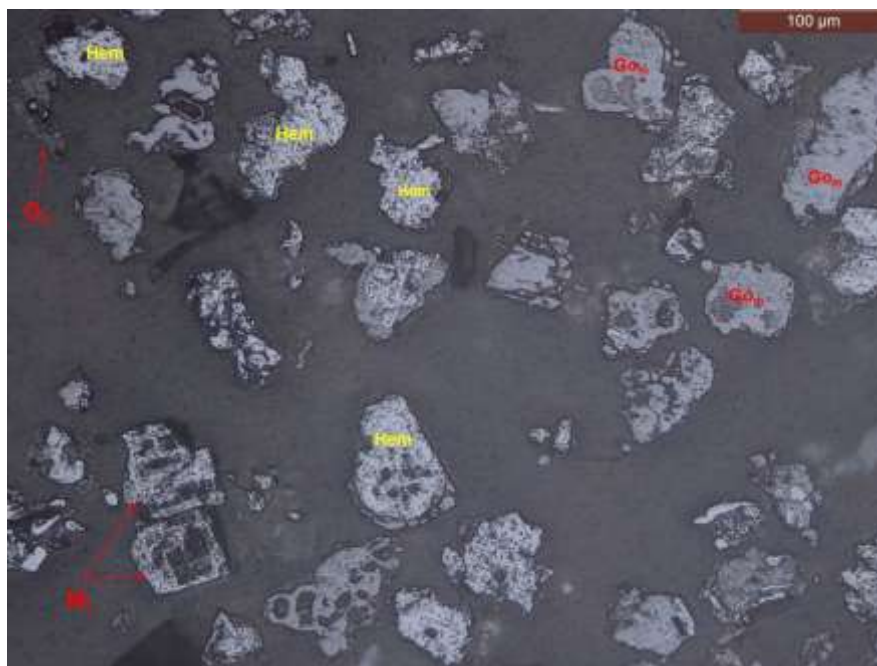


Figura 6.16 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -0,074mm +0,053mm da amostra de minério de ferro goethítico. **Nota:** microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). **Legenda:** Go_m – goethita massiva, Hem – hematita, M_t – martita, Ou –outros minerais.

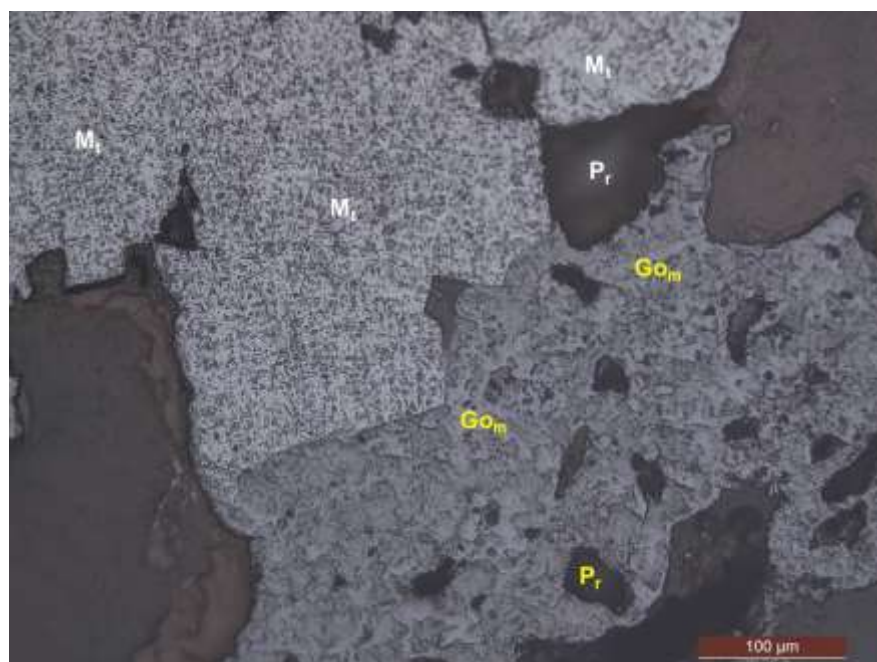


Figura 6.17 – Fotomicrografia da faixa granulométrica -1,67mm +1,182mm da amostra de minério de ferro goethítico. **Nota:** microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). **Legenda:** Go_m – goethita massiva, M_t – martita, P_r - poros.

O quartzo, principal fase mineral da ganga, aparece pouco e como cristais individualizados. A morfologia irregular é a principal (raros são os cristais com contatos retos), e os tamanhos variam do médio até pequeno (Figura 6.18).

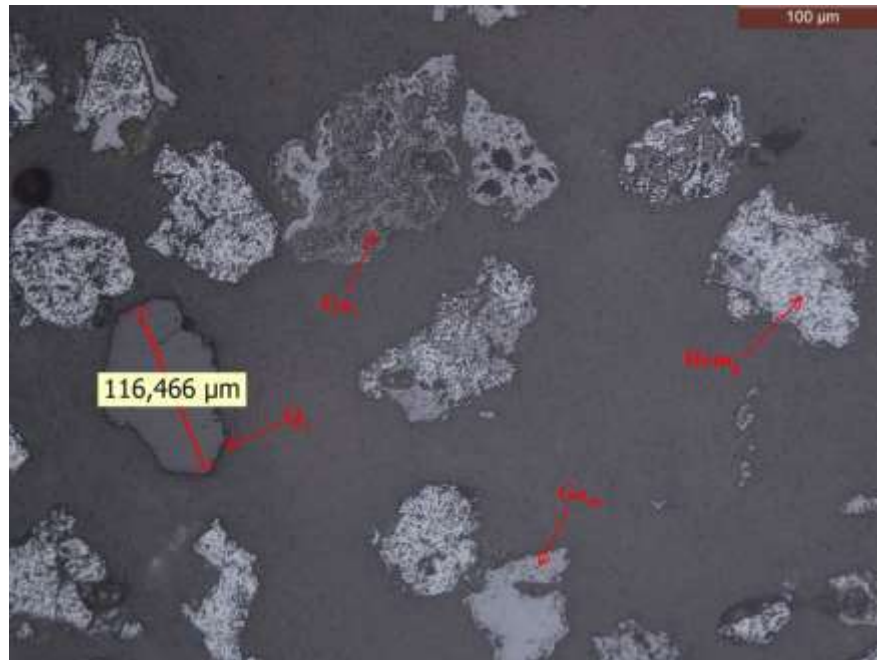


Figura 6.18 – Fotomicrografia da faixa granulométrica $-0,105\text{mm} +0,074\text{mm}$ da amostra de minério de ferro goethítico. **Nota:** microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). **Legenda:** Go_m – goethita massiva, M_t – martita, P_r - poros.

Reunindo-se as informações da descrição dos minerais presentes na amostra de minério de ferro goethítico, ressaltam-se os seguintes pontos: (i) mineralogia principal baseada em minerais muito porosos – goethita e martita. Esse aspecto pode ser visto sob dois lados: um positivo para a granulção a frio, e outro negativo pelos efeitos da alta reatividade do minério no desempenho do processo e qualidade final do sinter; (ii) mineralogia secundária (ou acessória) tem o quartzo como mineral principal, sendo a caulinita e a gibbsita minerais traços que ocorrem como porções individualizadas. Em geral, o quartzo presente na amostra de minério de ferro goethítico está liberado e concentrado nas faixas granulométricas intermediária e fina. Esse resultado é confirmado pelos dados de distribuição (Tabela 6.2) de 63% do SiO_2 na faixa granulométrica $-1,182\text{mm}$ da amostra de minério de ferro goethítico.

A Tabela 6.3 apresenta a constituição mineralógica semiquantitativa da amostra de minério de ferro goethítico por faixa granulométrica. Em geral, a hematita martítica é predominante em relação à hematita granular e a lamelar no intervalo compreendido entre 3,36mm e 0,074mm. A hematita lamelar é predominante sobre a hematita martítica e a granular apenas na faixa granulométrica -0,296mm +0,209mm. Já a hematita granular, em geral, é predominante sobre a hematita martítica e a hematita lamelar na faixa granulométrica -0,074mm. Quanto à goethita, a morfologia terrosa é a dominante, sendo que, em média, a amostra em estudo possui 46,6% de goethita terrosa. A magnetita, o quartzo e outros minerais totalizam pouco mais que 1% da constituição mineralógica. Logo, a hematita (50,1%) e a goethita (48,8%) são os principais minerais na amostra de minério de ferro goethítico, confirmando os dados de difratometria de raios X.

Tabela 6.3 – Constituição mineralógica das faixas granulométricas constituintes da amostra de minério de ferro goethítico determinada por microscopia ótica.

FAIXA GRANULOMÉTRICA (mm)	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA (% peso)						
	H _g	H _l	M _t	M _g	G _b	G _t	Q _z
+3,36	0,089	0,165	0,228	0,00	0,013	0,465	0,00
-3,36 +2,36	2,41	1,45	3,09	0,00	0,308	7,56	0,031
-2,36 +1,67	0,978	0,425	2,34	0,00	0,494	11,0	0,00
-1,67 +1,182	0,664	0,298	1,74	0,00	0,285	4,05	0,00
-1,182 +0,836	1,65	0,183	4,32	0,00	0,395	7,08	0,00
-0,836 +0,59	1,47	0,772	1,43	0,00	0,172	2,99	0,057
- 0,59 +0,418	0,562	0,329	1,96	0,00	0,034	2,84	0,007
-0,418 +0,296	1,34	0,241	1,84	0,00	0,033	0,890	0,331
- 0,296 +0,209	0,559	1,18	0,649	0,00	0,075	1,50	0,079
- 0,209 +0,148	0,301	0,656	0,897	0,00	0,060	1,01	0,052
-0,148 +0,1046	0,301	0,096	1,13	0,00	0,060	1,02	0,058
- 0,1046 +0,074	0,461	0,279	0,628	0,00	0,103	0,816	0,084
-0,074 +0,053	1,13	0,077	0,381	0,00	0,059	0,810	0,003
-0,053 +0,037	1,99	0,309	0,094	0,00	0,031	0,818	0,061
-0,037	7,31	0,783	1,02	0,026	0,065	3,79	0,237
TOTAL^(*)	21,2	7,24	21,7	0,026	2,19	46,6	0,998

Legenda: H_g – hematita granular, H_l – hematita lamelar, M_t – martita, M_g – magnetita, G_b – goethita botrioidal, G_t – goethita terrosa, Q_z – quartzo; (*) – média recalculada a partir da % retida simples de cada faixa granulométrica. Somadas as contribuições de cada fase, a constituição mineralógica totalizou 99,95%.

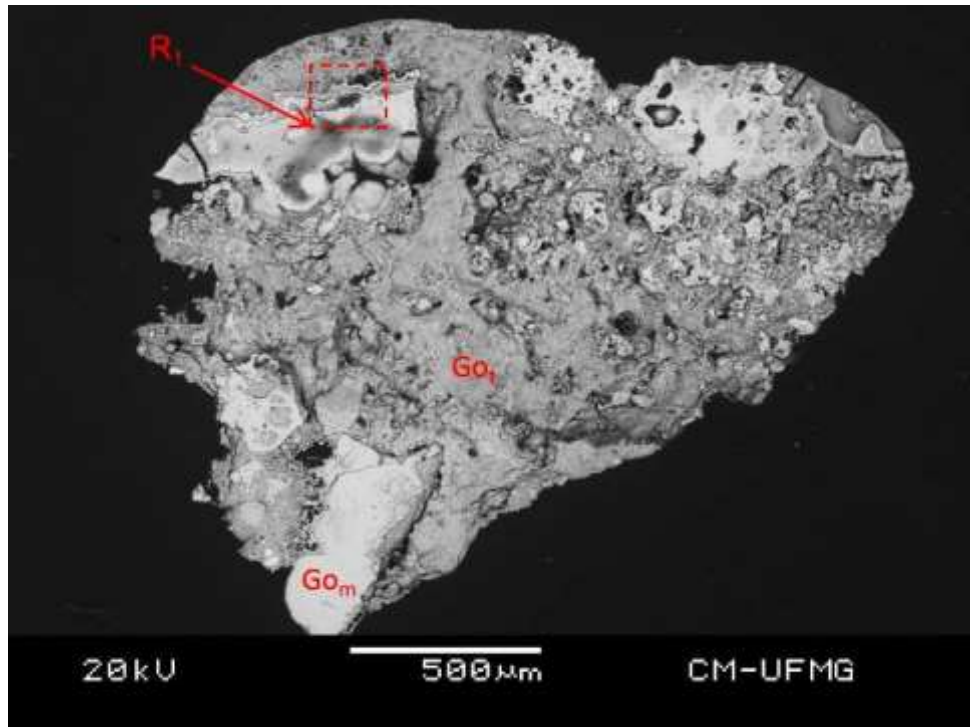
6.1.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS)

A Figura 6.19 apresenta fotomicrografias (imagens de elétrons retroespalhados) de uma partícula da faixa granulométrica $-2,36\text{mm} + 1,67\text{mm}$ da amostra de minério de ferro goethítico que foram obtidas por MEV.

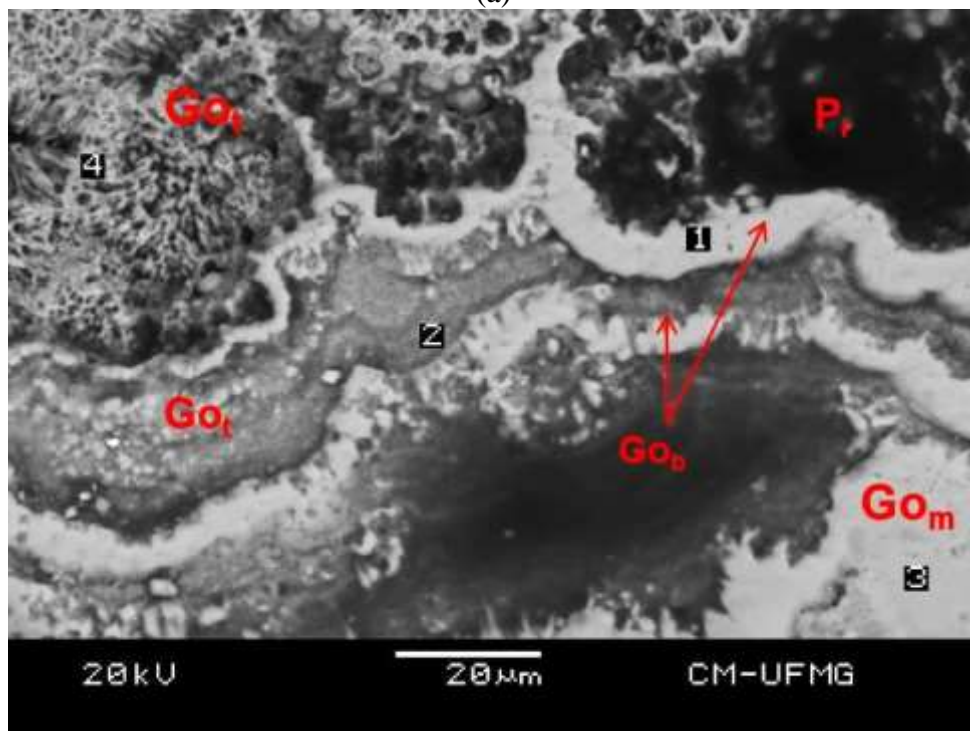
A partícula ilustrada na Figura 6.19a é subeuédrica porosa marcada pela presença de goethita nas morfologias terrosa (em grande parte da extensão), botrioidal e massiva. Na Figura 6.19b é detalhada uma pequena região dessa partícula (região R₁), em que se destacam texturas heterogêneas para a goethita terrosa, e pequenas degradações de cor para a goethita botrioidal.

Na Tabela 6.4 são apresentados os teores dos principais óxidos presentes em algumas morfologias de goethita vistas na Figura 6.19b (pontos de 1 até 4). Vê-se que o teor de Fe₂O₃ é alto (95%, em média, aproximadamente). Nota-se que tanto o P₂O₅ quanto o Al₂O₃ estão com teores médios de 1,67%. A ocorrência de SiO₂ (teor médio de 3,3%) mostra uma possível contaminação pela caulinita. A morfologia terrosa de goethita exibiu o maior teor de Al₂O₃. Já nas formas massiva e botrioidal de goethita foram observados os mais altos teores de SiO₂.

A Figura 6.20 mostra outra partícula da faixa granulométrica entre $2,36\text{mm}$ e $1,167\text{mm}$ da amostra de minério de ferro goethítico, em que se destaca a forte rugosidade da superfície externa: reflexo da porosidade interna alta conferida pela associação mineral da martita com a goethita massiva. Dados de microanálises dessas fases (ponto 1 e ponto 2) são apresentados na Tabela 6.5, em que se destacam: (i) teores altos de Fe₂O₃ (99% para martita, e 96% para a goethita massiva); (ii) teor de Al₂O₃ de 0,28% apenas na martita; (iii) teores de SiO₂ e de P₂O₅ (4,3% e 1,2%, respectivamente) concentrados apenas na goethita massiva.



(a)



(b)

Figura 6.19 – Fotomicrografias de partícula da faixa granulométrica -2,36mm +1,67mm da amostra de minério de ferro goethítico: (a) Visão geral; (b) Detalhe da região R₁ com as morfologias de goethita, em que 1, 2, 3 e 4 são pontos de análise via EDS. **Legenda:** Go_b – goethita botrioidal; Go_m – goethita massiva; Go_t – goethita terrosa; P_r - poro.

Tabela 6.4 – Análise de compostos químicos presentes nos tipos de goethita indicados pelos pontos 1, 2, 3 e 4 da Figura 6.19b.

		TEOR (% peso)			
PONTOS		Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
1	Go _b	1,19	4,19	1,77	94,6
2	Go _t	2,17	2,89	1,84	94,7
3	Go _m	1,18	3,64	1,69	95,1
4	Go _t	2,15	2,27	1,37	95,5

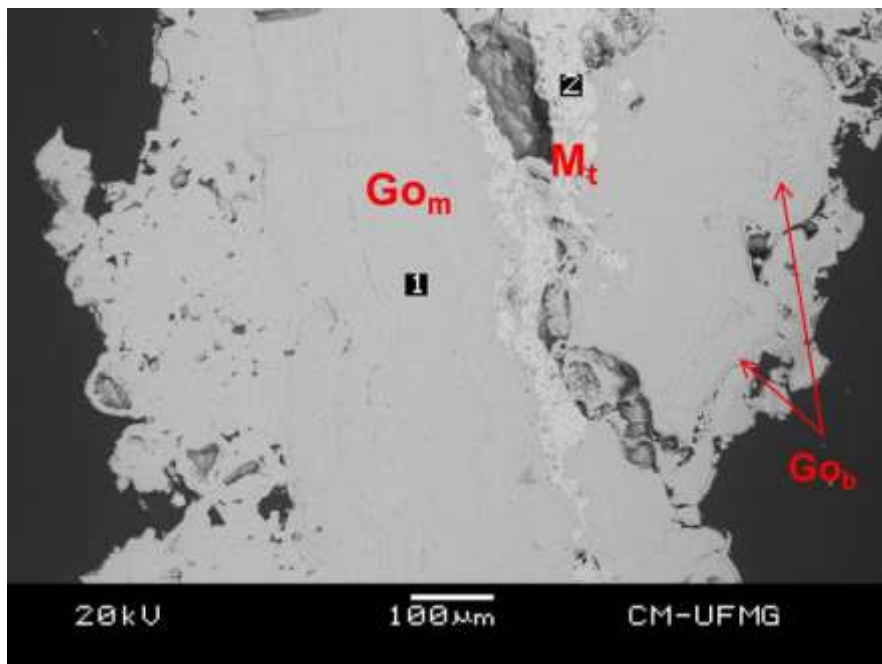


Figura 6.20 – Fotomicrografia de partícula da faixa granulométrica -2,36mm +1,67mm da amostra de minério de ferro goethítico, marcada pela associação mineral goethita-martita, em que 1 e 2 são pontos de análise via EDS. **Legenda:** Gom – goethita massiva; Go_b – goethita botrioidal; M_t – martita.

Tabela 6.5 – Análise de compostos químicos presentes nas fases minerais indicadas pelos pontos 1 e 2 da Figura 6.20.

		TEOR (% peso)			
PONTOS		Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
1	Go _m	0,00	4,25	1,22	96,0
2	M _t	0,28	0,94	0,00	99,2

Uma partícula da faixa granulométrica $-2,36\text{mm} + 1,167\text{mm}$ da amostra de minério de ferro goethítico constituída apenas por martita é ilustrada na Figura 6.21, em que se destaca, ao centro dessa partícula, a estrutura em treliça típica. Os resultados de microanálises feitas em alguns pontos (pontos 1, 2 e 3) dessa partícula são mostrados na Tabela 6.6. Nota-se que o teor médio de Fe_2O_3 é igual a 98,6% e que a presença de SiO_2 (teor médio de 3%) na martita, provavelmente, associa-se com a presença de caulinita.

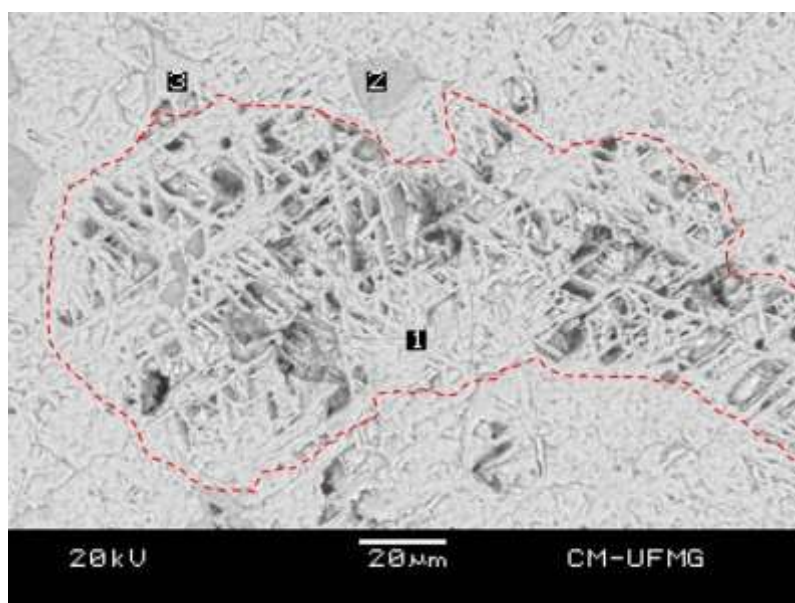


Figura 6.21 – Fotomicrografia de partícula da faixa granulométrica $-2,36\text{mm} + 1,67\text{mm}$ da amostra de minério de ferro goethítico com a presença exclusiva de martita, em que 1, 2 e 3 são pontos de análise via EDS.

Tabela 6.6 – Análise de compostos químicos presentes na martita indicada pelos pontos 1, 2 e 3 da Figura 6.21.

PONTOS		TEOR (% peso)			
		Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3
1	M_t	0,00	1,03	0,00	99,3
2		0,00	5,11	0,00	96,6
3		0,18	0,00	0,00	99,9

A predominância da goethita na composição mineralógica também pode ser vista numa partícula da faixa granulométrica $-1,182\text{mm} + 0,836\text{mm}$ da amostra de minério de ferro goethítico (Figura 6.22). Pode ser observado que as morfologias presentes são: terrosa, botrioidal e massiva, em que as duas últimas exibem-se em

camadas alternadas. Na Tabela 6.7 são mostrados os dados de microanálises realizadas em alguns pontos dessa partícula, onde predominam as morfologias: botrioidal, massiva e terrosa da goethita (pontos 1, 2 e 3). Em média, nota-se que a goethita tem 94,6% de Fe_2O_3 , e que as impurezas tem a seguinte distribuição: 2,5% de Al_2O_3 , 2,2% de SiO_2 e 2,4% de P_2O_5 . Comparativamente à composição química da goethita presente na partícula da Figura 6.19, constataram-se a elevação nos teores de Al_2O_3 e de P_2O_5 e a redução no teor de SiO_2 .

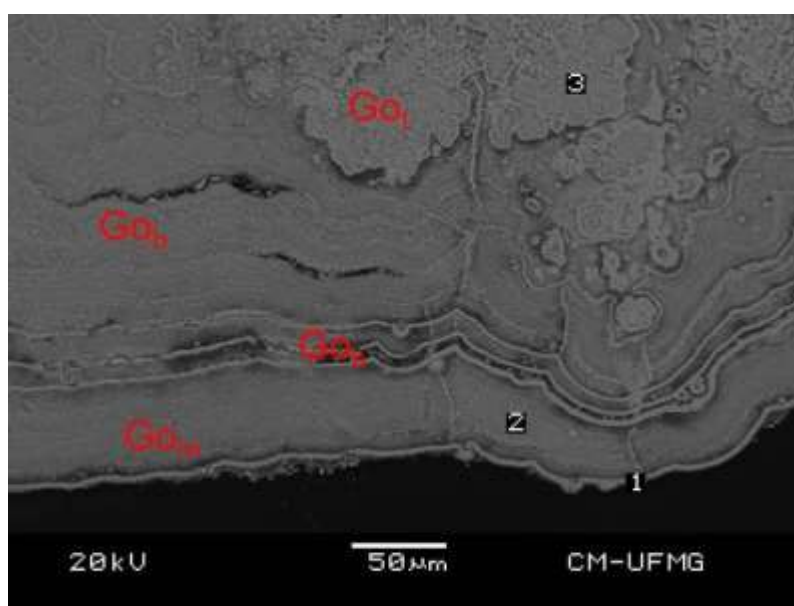


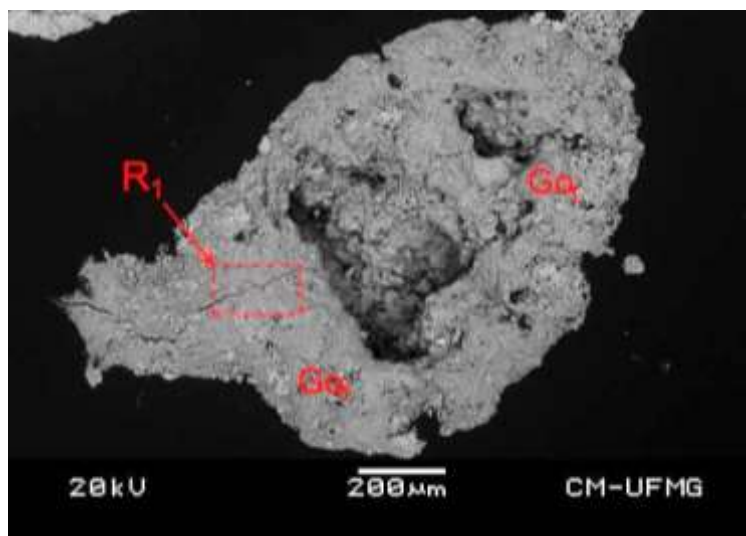
Figura 6.22 – Fotomicrografia de partícula da faixa granulométrica -1,182mm +0,836mm da amostra de minério de ferro goethítico com a alternância entre as morfologias goethita, em que 1, 2 e 3 são pontos de análise via EDS.

Legenda: Go_b – goethita botrioidal; Go_m – goethita massiva; Go_t – goethita terrosa.

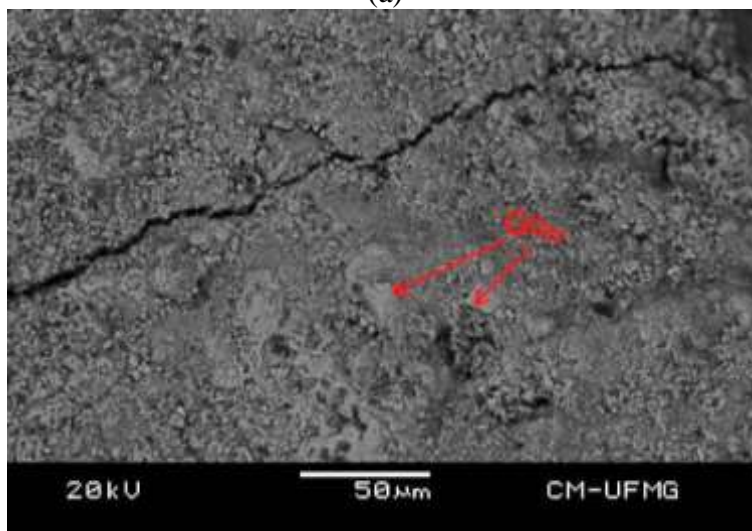
Tabela 6.7 – Análise de compostos químicos presentes nos tipos de goethita indicados pelos pontos 1, 2 e 3 da Figura 6.22.

		TEOR (% peso)			
PONTOS		Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3
1	Go_b	2,91	2,44	2,79	93,8
2	Go_m	2,85	1,60	2,22	94,9
3	Go_t	1,74	2,62	2,03	95,2

A associação entre goethita terrosa e goethita massiva numa partícula da amostra de minério de ferro goethítico é apresentada na Figura 6.23. Uma visão geral dessa partícula (Figura 6.23a) realça a característica da rugosidade alta na sua superfície externa. Agregados de cristais de goethita massiva aparecem formando sítios na matriz à base de goethita terrosa (Figura 6.23b). Dados de microanálises numa região R_1 da fotomicrografia da Figura 6.23a mostraram que o teor de Fe_2O_3 foi de 94%, o teor de Al_2O_3 igual a 2,5%, o de SiO_2 igual a 3,5% e o de P_2O_5 igual a 1,9%.



(a)



(b)

Figura 6.23 – Fotomicrografias de partícula da faixa granulométrica -1,182mm +0,836mm da amostra de minério de ferro goethítico: (a) Visão geral; (b) Detalhe da região R_1 com os sítios de goethita massiva na matriz de goethita terrosa.

Legenda: Go_m – goethita massiva; Go_t – goethita terrosa.

Pelo exposto, conclui-se que Al_2O_3 e P_2O_5 estão associados com a goethita presente nas partículas da amostra de minério de ferro goethítico, sendo que a concentração de Al_2O_3 foi maior na goethita terrosa, enquanto que a de P_2O_5 na goethita botrioidal. Entretanto, essa constatação carece de uma exploração mais detalhada em trabalhos futuros de caracterização desse minério de ferro. Análises via MEV/EDS confirmaram a ocorrência alta de P_2O_5 na amostra de minério de ferro, além mostrarem a contaminação da martita por caulinita, devido à presença de SiO_2 (Tabela 6.6).

6.2. Caracterização das amostras naturais de *sinter feed*

6.2.1. Características físicas

A Tabela 6.8 apresenta os valores de densidade aparente, área superficial específica, parâmetros de porosidade e de microporosidade para as quatro condições estudadas da amostra natural de *sinter feed*.

Tabela 6.8 – Densidade aparente, área superficial específica, parâmetros de porosidade e de microporosidade da amostra natural de *sinter feed*, conforme a condição de estudo.

AMOSTRA	DENSIDADE (g/cm ³)	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² /g)	POROSIDADE		MICROPOROSIDADE	
			VOLUME ESPECÍFICO DE POROS (cm ³ /g)	DIÂMETRO DE PORO (Å)	VOLUME ESPECÍFICO DE MICROPOROS (cm ³ /g)	LARGURA DE FENDA (Å)
G1	4,47	11,30	0,00940	37,88	0,00536	31,41
G2	4,51	10,79	0,0114	37,97	0,00507	29,97
G3	4,59	12,51	0,0141	38,19	0,00594	31,29
G4	4,65	10,78	0,0150	37,75	0,00511	30,77

De acordo com a Tabela 6.8, a adição de partículas intermediárias ao *sinter feed* natural nas condições extremas (amostras G1 e G4) não alterou significativamente seus valores de densidade aparente. Todavia, à medida que se eleva a quantidade de partículas finas (-0,209mm) no *sinter feed* natural é aumentada a sua densidade

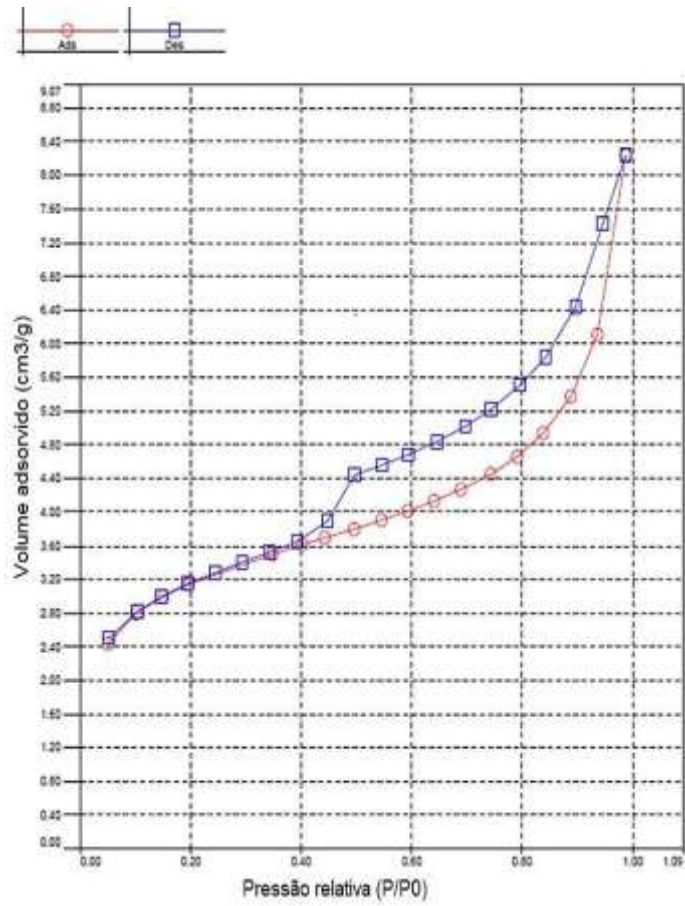
aparente. Deste modo, a amostra natural de *sinter feed* G4 teve o maior valor ($4,65\text{g/cm}^3$) de densidade aparente entre as demais estudadas, diferenciando-se pouco do valor ($4,63\text{g/cm}^3$ - densidade média recalculada) da amostra de minério de ferro goethítico (Tabela 6.1).

Dentre os valores de área superficial específica das amostras naturais de *sinter feed*, nota-se que o mínimo ($10,78\text{m}^2/\text{g}$) pertence à amostra G4 e o máximo ($12,51\text{m}^2/\text{g}$) à amostra G3. Esses resultados refletem as constituições dessas amostras de *sinter feed*, em que a faixa granulométrica $-1,182\text{mm} +0,209\text{mm}$ da amostra de minério de ferro goethítico detém os maiores níveis de área superficial (Tabela 6.1), seguida da faixa granulométrica $-0,209\text{mm}$ (excetuando-se o intervalo $-0,053\text{mm} +0,037\text{mm}$).

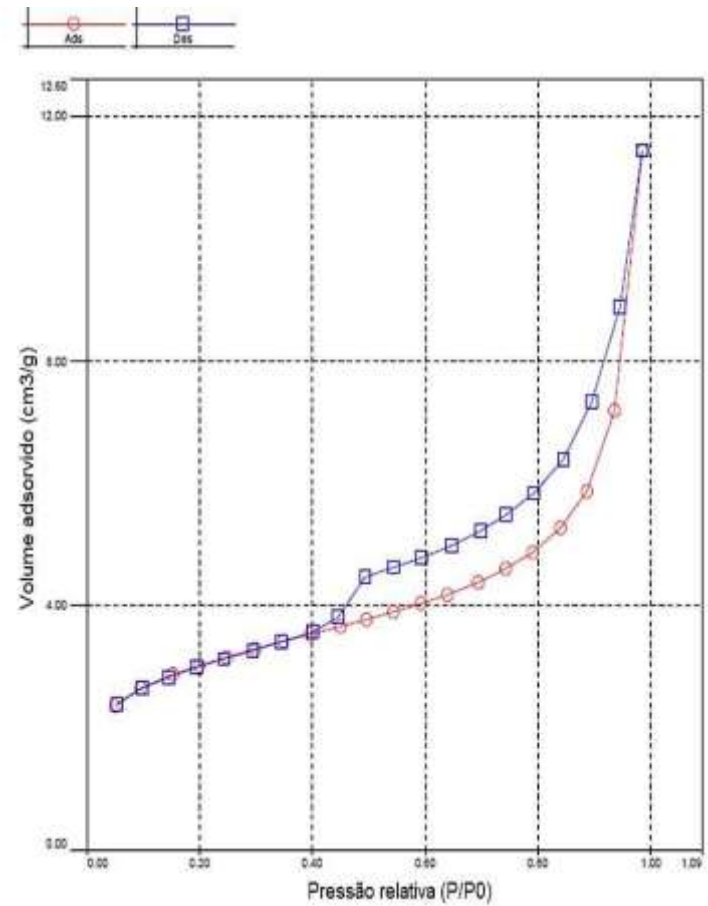
Analisando-se os parâmetros de porosidade, verifica-se que as amostras constituídas por maiores níveis de partículas finas (G3 e G4) apresentam os maiores valores de volume específico de poros ($0,0141\text{cm}^3/\text{g}$ e $0,0150\text{cm}^3/\text{g}$, respectivamente). Independente da condição de estudo, as amostras naturais de *sinter feed* podem ser classificadas como mesoporosas, pois o diâmetro determinado foi de 38Å , aproximadamente.

Em média (aritmética), o tamanho característico dos microporos nas amostras naturais de *sinter feed* é de 31Å . Com relação ao volume específico de microporos, tem-se que a amostra G3 tem o maior valor ($0,00594\text{cm}^3/\text{g}$), em comparação às demais condições de estudo, justificando-se seu elevado valor de área superficial específica.

Nas Figuras 6.24a e 6.24b são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção das amostras naturais de *sinter feed* nas condições G1 e G4, cujas características foram idênticas para as amostras G2 e G3. Numa avaliação dessas isotermas foi determinado o tipo II de isoterma como predominante, e a histerese presente é do tipo H3. Deste modo, vê-se as amostras naturais de *sinter feed* mantiveram os mesmos aspectos da amostra de minério de ferro goethítico quanto ao tipo morfológico (fenda) e ao tamanho (mesoporo) predominantes de poros.



(a)



(b)

Figura 6.24 – Isothermas de adsorção-dessorção das amostras naturais de *sinter feed* nas condições: (a) G1; (b) G4.

As curvas de distribuição de tamanhos de poros das amostras naturais de *sinter feed* foram reunidas no gráfico da Figura 6.25, em que se constata um pico máximo de volume de poros no diâmetro em torno de 45Å. Na distribuição de tamanhos de poros não foram constatadas quantidades significativas de macroporos.

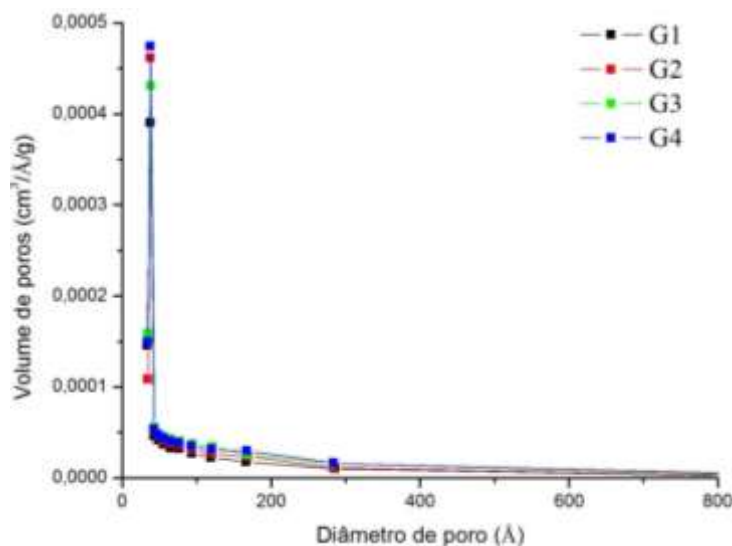


Figura 6.25 - Distribuição de tamanhos de poros da amostra natural de *sinter feed* nas diferentes condições de estudo.

Todas as amostras naturais de *sinter feed* tiveram curvas de distribuição de tamanhos de microporos com o mesmo perfil (Figura 6.26) da amostra de minério de ferro goethítico, destacando-se um pico máximo de volume de microporos em 20Å.

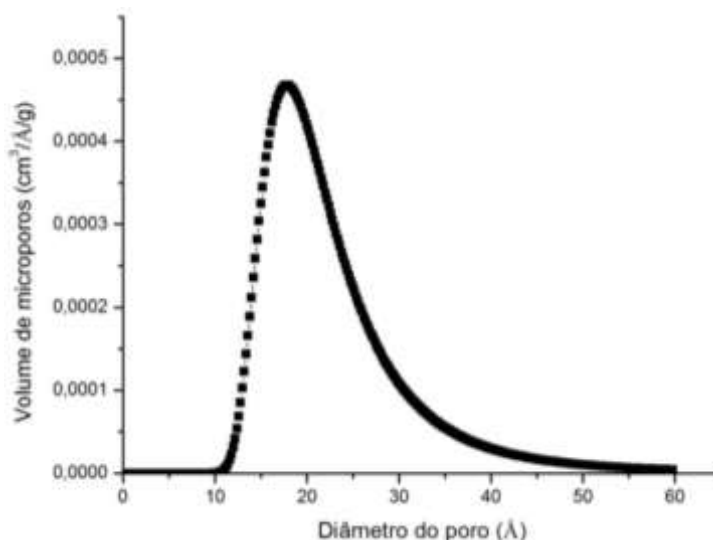


Figura 6.26 - Distribuição de tamanhos de microporos da amostra natural de *sinter feed* na condição G1.

6.2.2. Características térmicas

Com relação às curvas TGA e DTG obtidas para as três faixas granulométricas que constituíram as amostras naturais de *sinter feed* de minério de ferro goethítico, observou-se que os principais aspectos presentes (degraus de perda de massa, pico endotérmico, etc.) são similares aos vistos para a amostra de minério de ferro goethítico.

No Apêndice III (Figuras AIII.1a até AIII.1c) foram disponibilizadas as curvas de TGA e DTG das faixas granulométricas: -3,36mm +1,182mm, -1,182mm +0,209mm e -0,209mm. Para a desidroxilação foi verificado que há um pico endotérmico na curva DTG na temperatura de 320,2°C (média recalculada), praticamente, a mesma obtida para a amostra de minério de ferro (321°C média recalculada).

Na Figura 6.27 são apresentadas as perdas de peso de cada faixa granulométrica constituinte da amostra natural de *sinter feed*, destacando-se que a perda média recalculada foi de 5,98%. Nota-se que a faixa granulométrica -0,209mm tem perda de peso abaixo da média, enquanto as outras (-3,36mm +1,182mm e -1,182mm +0,209mm) exibem perdas de peso acima da média. Esse resultado pode ser um reflexo do teor de goethita presente nessas faixas granulométricas.

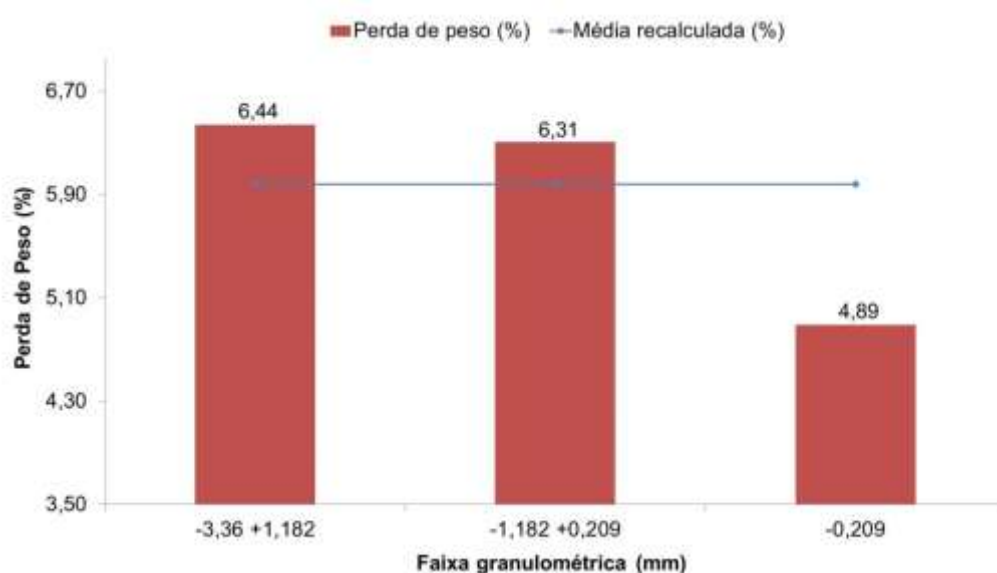


Figura 6.27 – Perdas de peso da amostra natural de *sinter feed*, segundo a faixa granulométrica constituinte.

6.2.3. Características químicas

A Tabela 6.9 apresenta a composição química da amostra natural de *sinter feed* obtida pela média recalculada da composição química de cada faixa granulométrica constituinte e as respectivas percentagens retidas de partículas. Em termos gerais, nota-se que o teor de ferro total ($Fe_{(T)}$) foi elevado com maiores proporções (55% e 70%) de partículas finas (-0,209mm) no *sinter feed*, como mostram os resultados das amostras nas condições G3 e G4.

Tabela 6.9 – Composição química das amostras naturais de *sinter feed*.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO (% peso)									
	Fe _(T)	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Mn	MgO	TiO ₂	PPC
G1	64,1	0,198	0,0392	1,34	0,719	0,167	0,0617	0,0307	0,0498	6,11
G2	64,2	0,196	0,0375	1,39	0,730	0,168	0,0628	0,0362	0,0512	6,07
G3	64,4	0,195	0,0344	1,36	0,760	0,162	0,0626	0,0434	0,0574	5,67
G4	64,6	0,195	0,0343	1,29	0,766	0,158	0,0612	0,0422	0,0598	5,46

Na Tabela 6.9 é observado que não houve diferença significativa entre as quatro condições estudadas de *sinter feed* natural (G1, G2, G3 e G4) quanto aos teores de FeO, SiO₂, Al₂O₃, P e Mn. No entanto, quando se observam os níveis de perda por calcinação (PPC), as amostras naturais de *sinter feed* nas condições G3 e G4 exibiram valores mais baixos que as amostras nas condições G1 e G2. Considerando-se que ao PPC mais alto se associa, exclusivamente, a maior presença de goethita e que nesse mineral o P está disposto preferencialmente, justificam-se os valores ligeiramente mais elevados de P para as amostras nas condições G1 e G2. Observando-se os teores de MgO e de TiO₂, as amostras naturais de *sinter feed* G3 e G4 exibem valores mais altos que as amostras G1 e G2 que, em contrapartida, tiveram teores mais altos de CaO.

6.2.4. Características mineralógicas

6.2.4.1. Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X das quatro amostras naturais de *sinter feed* foram reunidos num mesmo gráfico (Figura 6.28). As fases majoritárias foram a goethita e a hematita. A não identificação dos picos de difração de outros minerais (magnetita, quartzo, caulinita, gibbsita e talco) está associada com as baixas proporções ($\cong 5\%$) desses minerais nas amostras em questão.

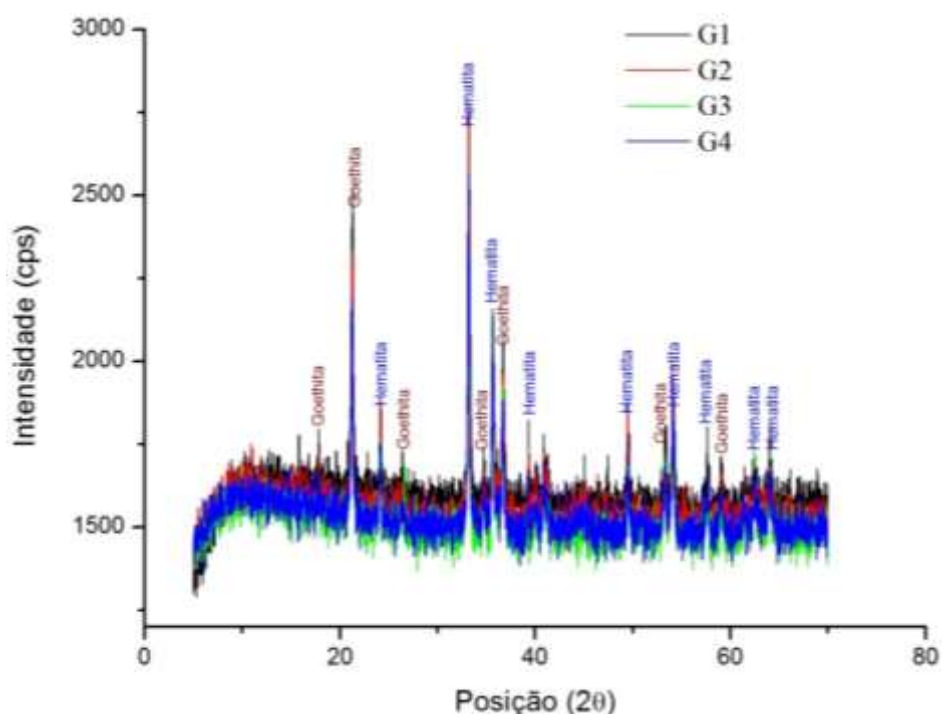


Figura 6.28 – Difractogramas de raios X das amostras naturais de *sinter feed*.

Avaliando-se os difratogramas exibidos na Figura 6.28 foram levantados os mesmos aspectos da análise dos difratogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro, embora os picos das fases acessórias não tenham sido exibidos nos difratogramas das amostras naturais de *sinter feed*. Espera-se que esse aspecto esteja associado com falhas na preparação das amostras naturais de *sinter feed* que levaram a má distribuição de minerais com ocorrência abaixo do limite da técnica, ou com dificuldades na interpretação dos difratogramas no momento de sua aquisição devido à presença de ruídos.

6.2.5. Ensaio de calcinação

Na Tabela 6.10 são apresentados os resultados (valores médios) dos ensaios de calcinação efetuados com as amostras naturais de *sinter feed* em ar atmosférico (forno mufla) e a perda de peso recalculada dos ensaios de análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera inerte (N₂). Observa-se que as perdas de peso estiveram entre 5% e 6%, aproximadamente.

Confrontando-se esses dados, obtidos via calcinação em forno mufla com os de termogravimetria, nota-se que as diferenças de perdas de peso obtidas na mufla foram menores do que no TGA, provavelmente, devido à atmosfera utilizada em cada método de ensaio. Além do fato de que nos ensaios de calcinação em mufla foram usadas partículas em estado tal qual, enquanto que no TGA, a faixa granulométrica -3,36mm +1,182mm foi previamente pulverizada (em torno de 0,074mm). No entanto, ambos os métodos entram em acordo com a tendência apresentada de redução da perda de peso quando se empregam mais partículas finas (-0,209mm) no *sinter feed*.

Tabela 6.10 – Resultados dos ensaios de calcinação das amostras naturais de *sinter feed* em forno mufla e dados de termogravimetria.

AMOSTRA	PERDA DE PESO (%)	
	FORNO MUFLA (*)	TGA (**)
G1	5,62 (±0,18)	5,98
G2	5,51 (±0,13)	5,96
G3	5,24 (± 0,08)	5,57
G4	4,90 (±0,07)	5,36

Legenda: (*) – Perda de peso medida; (**) – Perda de peso recalculada com os valores de PPC das faixas granulométricas do *sinter feed* e suas respectivas percentagens retidas de partículas.

6.3. Caracterização das amostras calcinadas de *sinter feed*

6.3.1. Características físicas

A Tabela 6.11 apresenta os valores de densidade aparente, área superficial específica, parâmetros de porosidade e de microporosidade das amostras calcinadas de *sinter feed*. Nota-se que os valores de densidade aparente das amostras calcinadas são maiores do que os valores de densidade aparente das amostras naturais de *sinter feed* (Tabela 6.8). Essas elevações nos valores de densidade aparente podem ser associadas à coalescência dos microporos da goethita em mesoporos da hematita durante a transformação térmica da goethita a hematita em torno de 320°C, como também constatado por Liu et al. (2013A) e Liu et al. (2013B).

Baseando-se nos valores de densidade aparente das amostras naturais de *sinter feed* (Tabela 6.8), vê-se que a amostra calcinada de *sinter feed* G4 com maior 70% de partículas -0,209mm exibiu o menor aumento (5,8%) de densidade aparente, enquanto que a amostra calcinada de *sinter feed* G1 com 70% de partículas -3,36mm +1,182mm teve a maior elevação (9,5%) de densidade. O motivo dessa diferença de densificação pode estar associado com o teor de goethita dos *sinter feeds* naturais. Similarmente ao proposto por Nampi et al. (2011) para a densificação da alumina, espera-se pela influência da calcinação da goethita na densificação da hematita.

Tabela 6.11 – Densidade aparente, área superficial específica, parâmetros de porosidade e de microporosidade da amostra calcinada de *sinter feed*, segundo condição de estudo.

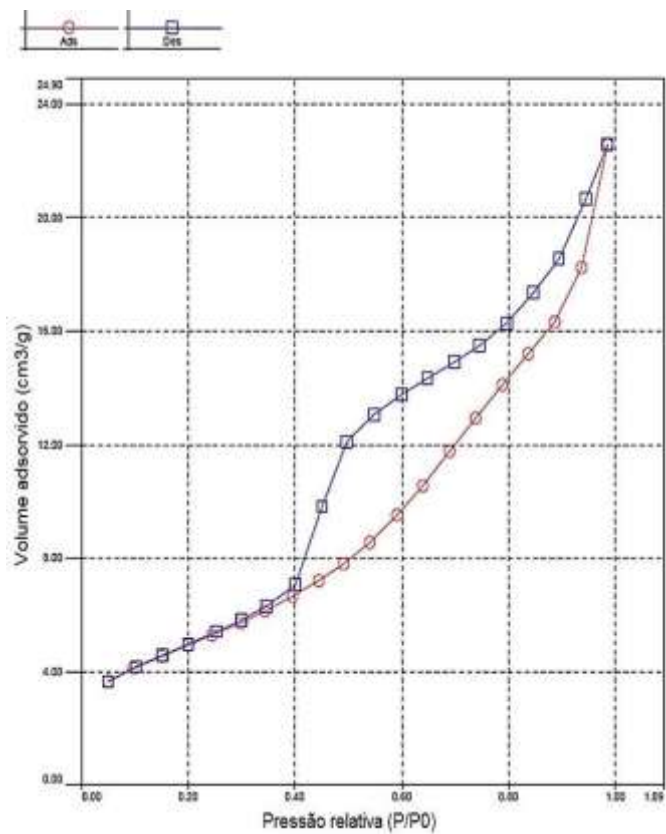
AMOSTRA	DENSIDADE (g/cm ³)	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m ² /g)	POROSIDADE		MICROPOROSIDADE	
			VOLUME ESPECÍFICO DE POROS (cm ³ /g)	DIÂMETRO DE PORO (Å)	VOLUME ESPECÍFICO DE MICROPOROS (cm ³ /g)	LARGURA DE FENDA (Å)
G1	4,90	17,92	0,0369	34,16	0,00833	33,22
G2	4,88	17,81	0,0368	34,06	0,00846	35,64
G3	4,90	17,56	0,0369	34,19	0,00827	34,15
G4	4,92	16,61	0,0335	34,13	0,00791	35,82

Conforme Tabela 6.11, o maior valor de área superficial específica foi de $17,9\text{m}^2/\text{g}$ da amostra calcinada de *sinter feed* G1, enquanto que o menor valor foi de $16,6\text{m}^2/\text{g}$ da amostra calcinada de *sinter feed* G4. Ambos os valores são maiores que os vistos para a amostra de minério de ferro ($10,1\text{m}^2/\text{g}$ – média recalculada) e para o maior valor de área superficial específica da amostra natural de *sinter feed* ($12,51\text{m}^2/\text{g}$ da condição G3). Esse resultado relaciona-se com a evolução da microporosidade da goethita antes de sua desidroxilação a 320°C , e a modificação estrutural posterior até o estabelecimento da textura mesoporosa da hematita (Naono et al., 1987).

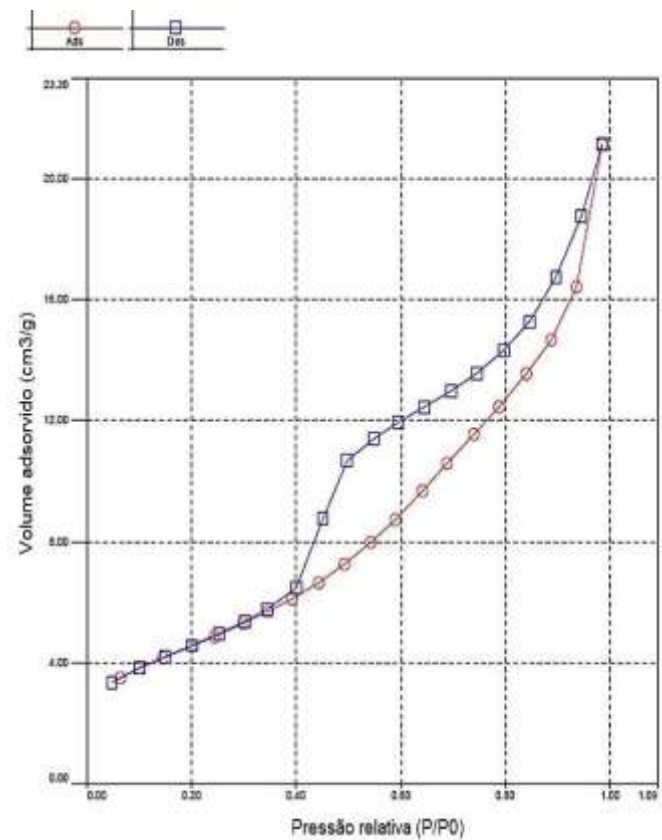
O volume específico de poros para as condições G1, G2 e G3 da amostra calcinada de *sinter feed* ficou em $0,0369\text{cm}^3/\text{g}$, menor que o visto para a condição G4 de $0,0335\text{cm}^3/\text{g}$. O diâmetro de poro esteve em torno de 34\AA que classifica todas as amostras calcinadas de *sinter feed* como mesoporosas. Comparando esses resultados com os obtidos para a amostra de minério de ferro e para a amostra natural de *sinter feed*, observam-se: (i) o aumento do volume específico de poros (em torno de 3 vezes); (ii) uma diminuição (em torno de 10%) no diâmetro de poro. Deste modo são justificadas as elevações da área superficial da amostra calcinada de *sinter feed* (base de comparação é a condição G1): 77% perante a amostra de minério de ferro (média recalculada), e de 43% perante a amostra natural de *sinter feed* (condição G3).

Para as amostras calcinadas de *sinter feed*, o tamanho característico dos microporos é de 35\AA . O volume específico de microporos foi maior ($0,00846\text{cm}^3/\text{g}$) para a amostra calcinada de *sinter feed* na condição G2. Esse valor máximo de volume específico de microporos na amostra calcinada G2 é quase o dobro do valor apresentado pela amostra de minério de ferro (Tabela 6.1).

As Figuras 6.29a e 6.29b mostram as isotermas de adsorção-dessorção das amostras calcinadas de *sinter feed* nas condições G1 e G4, cujos aspectos principais são idênticos aos vistos para as amostras G2 e G3. Nessas isotermas (tipo II com histerese H3), destaca-se o fato de a distribuição de tamanhos de poros ser mais ampla na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,40 até 0,80, e mais estreita na região de P/P_0 acima de 0,80. A morfologia principal dos poros (fenda) é a mesma vista para as amostras de minério de ferro (Figura 6.2) e natural de *sinter feed* (Figura 6.24).



(a)



(b)

Figura 6.29 – Isothermas de adsorção-dessorção das amostras calcinadas de *sinter feed* nas condições: (a) G1; (b) G4.

A Figura 6.30 apresenta um gráfico que reuniu todas as curvas de distribuição de tamanhos de poros das amostras calcinadas de *sinter feed*, em que se constata um pico máximo de volume de poros no diâmetro próximo de 45Å. A presença de macroporos é desprezível.

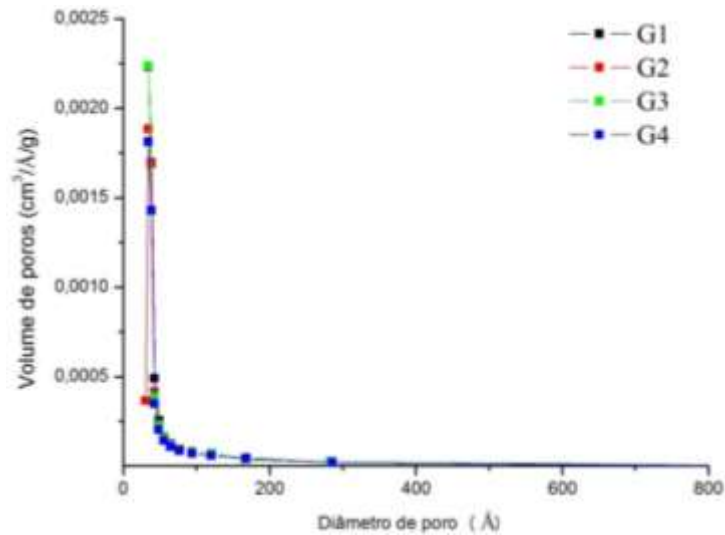


Figura 6.30 - Distribuição de tamanhos de poros das amostras calcinadas de *sinter feed*.

Na Figura 6.31 é apresentada a curva de distribuição de tamanhos de microporos da amostra calcinada de *sinter feed* G1, cujo perfil foi visto para as demais amostras calcinadas, a amostra de minério de ferro e amostras naturais de *sinter feed*, em que se verifica um pico máximo de volume de microporos em torno de 20Å.

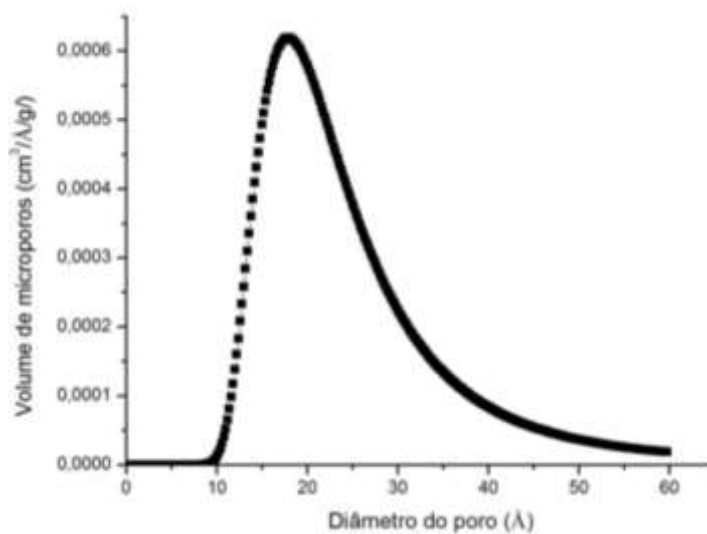


Figura 6.31 - Distribuição de tamanhos de microporos da amostra calcinada de *sinter feed* na condição G1.

6.3.2. Características químicas

A Tabela 6.12 apresenta os resultados de análise química das amostras calcinadas de *sinter feed*. A calcinação elevou os valores de $Fe_{(T)}$ da amostra natural de *sinter feed* de 4,8% na condição G4 (67,7%) até 5,5% na condição G2 (67,6%). Os níveis de SiO_2 , em geral, mantiveram-se os mesmos das amostras naturais de *sinter feed* (Tabela 6.9). Os teores de Al_2O_3 , Mn, MgO e de TiO_2 elevaram-se nas amostras calcinadas de *sinter feed* em comparação aos teores nas amostras naturais de *sinter feed*. O teor de P na condição de *sinter feed* calcinado G3 foi elevado (em torno de 6%) em comparação à condição natural.

O fechamento dos resultados da análise química na Tabela 6.12 foi, em média, de 99,5%, sendo considerados apenas os teores dos óxidos. Nesse contexto, destaca-se que a hematita é a principal fonte de ferro.

Tabela 6.12 – Composição química das amostras calcinadas de *sinter feed*.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO (% peso)							
	$Fe_{(T)}$	CaO	SiO_2	Al_2O_3	P	Mn	MgO	TiO_2
G1	67,58	<0,035	1,26	0,838	0,168	0,0689	0,062	0,071
G2	67,60	<0,035	1,36	0,825	0,165	0,0643	0,057	0,070
G3	67,65	<0,035	1,36	0,942	0,172	0,0689	0,069	0,078
G4	67,72	<0,035	1,19	0,918	0,154	0,0620	0,059	0,082

6.3.3. Características mineralógicas e microestruturais

6.3.3.1. Difractometria de raios X

Na Figura 6.32 são apresentados os difratogramas das amostras calcinadas de *sinter feed* (G1, G2, G3 e G4). O único mineral identificado nos difratogramas foi a hematita, uma vez que a goethita presente nas amostras naturais de *sinter feed* (Figura 6.28) foi decomposta para hematita. Da mesma forma que ocorreu nas amostras naturais de *sinter feed*, não foram identificados a magnetita e o quartzo, pois suas proporções naquelas amostras estavam abaixo do limite de detecção da técnica ($\cong 5\%$).

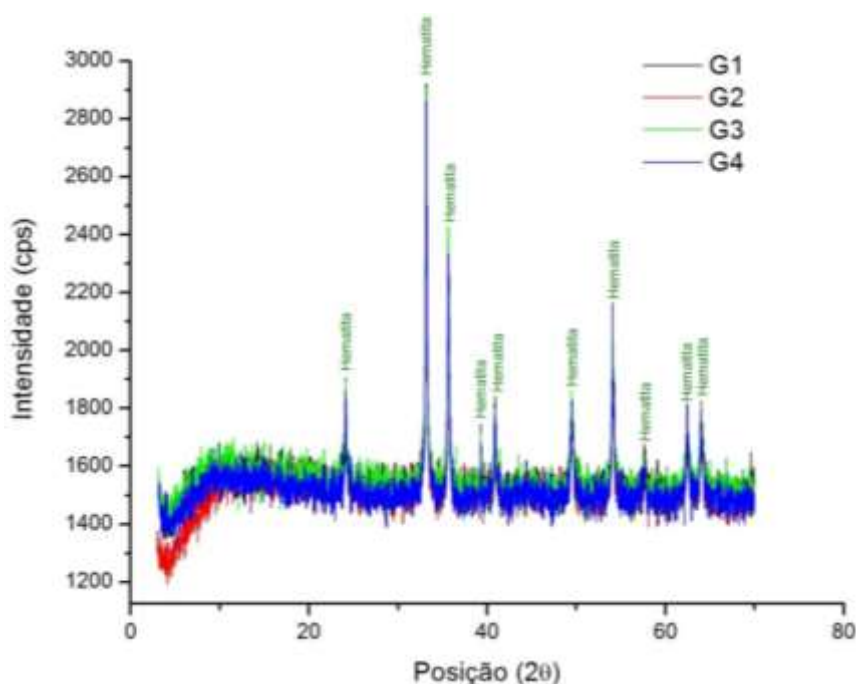


Figura 6.32 – Difratoogramas das amostras calcinadas de *sinter feed*.

6.3.3.2. Microscopia ótica

Nas Figuras 6.33 até 6.35 são apresentados os aspectos microestruturais e mineralógicos característicos das amostras calcinadas de *sinter feed*.

De um modo geral, todas as partículas presentes nas amostras calcinadas de *sinter feed* mostraram porosidade acentuada (Figura 6.33), em que os poros exibem morfologias irregulares, predominantemente. Esse aspecto contribuiu para realçar ainda mais a rugosidade da superfície externa das partículas, o que pode ser benéfico para o estágio de granulação a úmido da sinterização.

Observaram-se trincas nas partículas das amostras calcinadas de *sinter feed*, cuja severidade (avaliação qualitativa, considerando-se a quantidade de trincas) foi alta em partículas constituídas por goethita botrioidal (Figura 6.34). Considerando-se que a maior presença de goethita torna o minério de ferro mais propenso à degradação granulométrica (Strezov et al., 2011), e que a goethita botrioidal não é a morfologia predominante, presume-se que essa degradação esteja associada às mudanças na estrutura de poros e com o início de sinterização em temperaturas acima de 500°C.

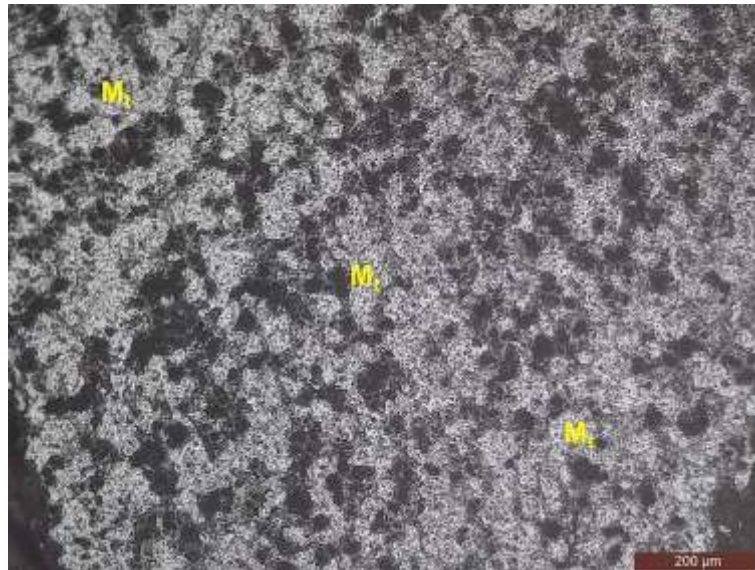


Figura 6.33 – Fotomicrografia de uma partícula da amostra calcinada de *sinter feed* G2 com elevada porosidade. **Nota:** microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos).

Legenda: M_t – martita.

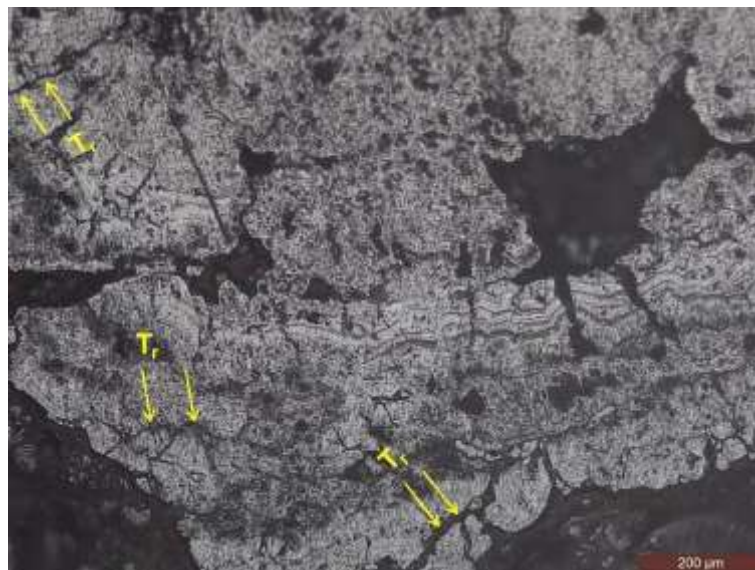
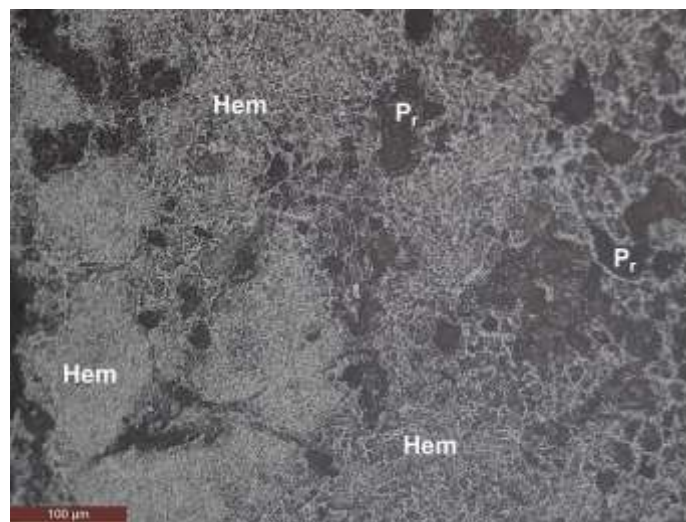


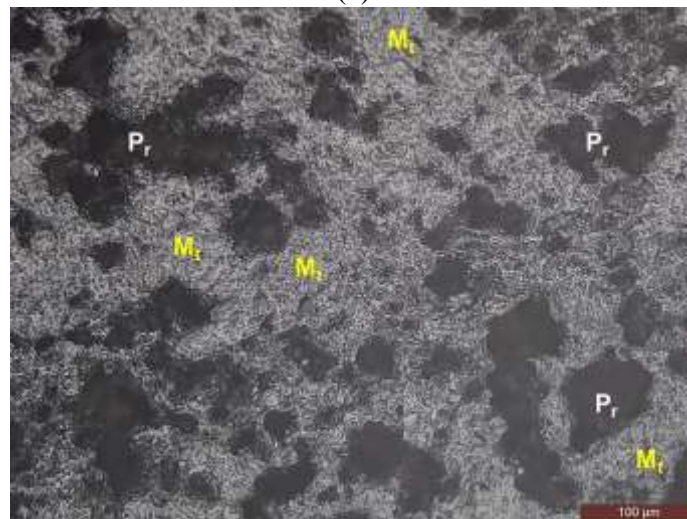
Figura 6.34 – Fotomicrografia de uma partícula da amostra calcinada de *sinter feed* G3 com trincamento alto. **Nota:** microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos).

Legenda: T_r – trinca.

Todas as partículas apresentaram uma constituição baseada em hematita e martita. Para a primeira, quando proveniente da decomposição térmica de oxihidróxido de ferro, viu-se a manutenção da textura original desse último (Figura 6.35a). A martita, após a calcinação, teve seus microporos coalescidos (Figura 6.35b). Os cristais de ambos os minerais são subeuédricos. Para as amostras calcinadas de *sinter feed*, independente da condição estudada, nem a magnetita nem o quartzo foram observados, possivelmente, devido à baixa ocorrência desses minerais associada à falhas na preparação (baixa homogeneização) das amostras.



(a)



(b)

Figura 6.35 – (a) e (b) Fotomicrografias de partículas da amostra calcinada de *sinter feed* G4. **Nota:** microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos).

Legenda: Hem – hematita; M_t – martita; P_r - poros.

6.3.4. Ensaios de sinterização

6.3.4.1. Aspectos qualitativos

Constatou-se que todas as amostras de mistura a sinterizar exibiram bons comportamentos em formar micropelotas. Isso porque não se observaram partículas finas ($-0,209\text{mm}$) livres no leito: ou estavam aderidas às partículas nucleantes, ou uniram-se umas às outras para formar uma estrutura maior.

Considerando-se o resultado acima de desempenho do minério de ferro goethítico calcinado como indicativo de melhorias na permeabilidade do leito de sinterização, é possível esperar pelo aumento de produtividade na sinterização industrial. Todavia, essa constatação precisa de confirmação através de dados de ensaios em escala piloto, como o de determinação do índice de granulação da mistura a sinterizar – GI: *Granulation Index*. Isso foi feito porque no presente estudo o comportamento em granulação da mistura foi avaliado apenas, qualitativamente, através da observação do aspecto visual da mistura granulada (Figura 6.36).



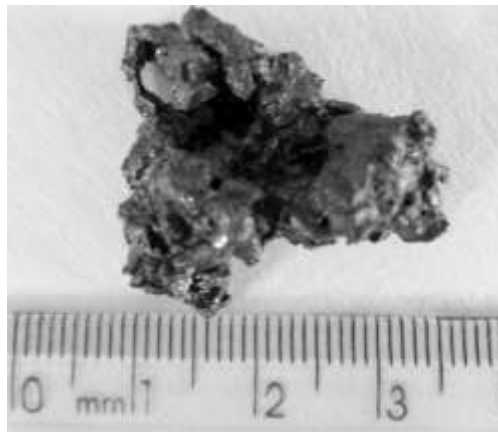
Figura 6.36 – Aspecto visual da mistura a sinterizar granulada com amostra calcinada de *sinter feed* G1.

Em termos do comportamento a quente dos quatro tipos de mistura a sinterizar estudadas, destacaram-se os seguintes aspectos principais ao final dos experimentos de sinterização em escala de bancada:

- mistura com *sinter feed* calcinado G1 – sínter STG1: a sinterização ocorreu com formação de muita fase líquida. Esse aspecto acabou por contribuir para a obtenção de pouca amostra de sínter para a caracterização (cerca de 60g). A escória formada teve suas condições de viscosidade alteradas, devido ao maior tempo de residência na temperatura máxima de sinterização. Esse comportamento da escória afetará o balanço de finos de retorno da sinterização, pois o sínter formado é muito resistente;
- mistura com *sinter feed* calcinado G2 – sínter STG2: a sinterização também aconteceu de modo intenso, semelhante ao ocorrido com a mistura a sinterizar com *sinter feed* calcinado SFG1. E, nesse ponto, cabe o destaque de que para ambas as misturas foram obtidos sínteres com resistência mecânica alta (avaliação qualitativa, fazendo uso de observação visual e imposição de carga manual). Realizando-se uma relação com a mineralogia e a microestrutura das amostras calcinadas de *sinter feed* em questão (SFG1 e SFG2), tem-se que a hematita presente exibe os maiores níveis de mesoporosidade e microporosidade. Logo, esse aspecto distintivo justifica a maior reatividade dessas amostras calcinadas de *sinter feed*;
- mistura com *sinter feed* calcinado G3 – sínter STG3: a sinterização ocorreu de forma heterogênea e moderada, já que o fundo do leito não sinterizou adequadamente. Com isso, assumiu-se (avaliação qualitativa) que a resistência mecânica do sínter produzido foi baixa. Esse aspecto também influenciará o balanço de finos de retorno, demandando maior consumo de uma fonte de carbono;
- mistura com *sinter feed* calcinado G4 – sínter STG4: a sinterização ocorreu de modo controlado, e o sínter obtido exibiu qualidade que, visualmente, foi superior às vistas para as demais amostras de sínter. Isso devido à formação de volume adequado de fase líquida/escória. Há indícios de que a resistência mecânica da amostra de sínter STG4 é tão boa quanto às observadas (qualitativamente) nas amostras de sínter STG1 e STG2.

Na Figura 6.37 são apresentados os aspectos visuais dos sinteres obtidos nos experimentos de sinterização em escala de bancada. Embora a qualidade da imagem nessa figura dificulte a boa visualização, foi possível constatar diferenças importantes na estrutura sinterizada em cada condição de estudo:

- maior coesão entre as partículas para as amostras de sinter com maiores proporções de partículas nucleantes (STG1 e STG2), devido a maior presença de fase ligante. Além disso, notou-se uma ligeira perda da identidade das partículas, uma vez que foi difícil classificar, visualmente, entre partícula nucleante e aderente na estrutura (Figura 6.37a);
- melhor distinção entre partículas nucleante e aderente para as amostras de sinter com maiores proporções de partículas aderentes (STG3 e STG4). Possivelmente, a baixa área superficial das amostras calcinadas de *sinter feed* originárias associada com o seu baixo teor de SiO_2 tenham contribuído para a sua menor reatividade em sinterização. Com isso, justifica-se o maior controle no volume de escória formada (Figura 6.37b).



(a)



(b)

Figura 6.37 – Aspectos visuais das amostras de sinter: (a) STG2; (b) STG4.

6.4. Caracterização das amostras de sínter

6.4.1. Características físicas

Os valores de densidade aparente, área superficial específica, parâmetros de porosidade e de microporosidade das amostras de sínter experimental são apresentados na Tabela 6.13. Os valores de densidade aparente das amostras de sínter são reduzidos quando se eleva a proporção de partículas finas na mistura a sinterizar de origem. Assim sendo, a amostra de sínter STG4 apresentou o menor valor de densidade aparente ($4,58\text{g/cm}^3$) dentre as demais amostras de sínter.

Tabela 6.13 – Valores de densidade aparente, área superficial específica, parâmetros de porosidade e de microporosidade das amostras de sínter.

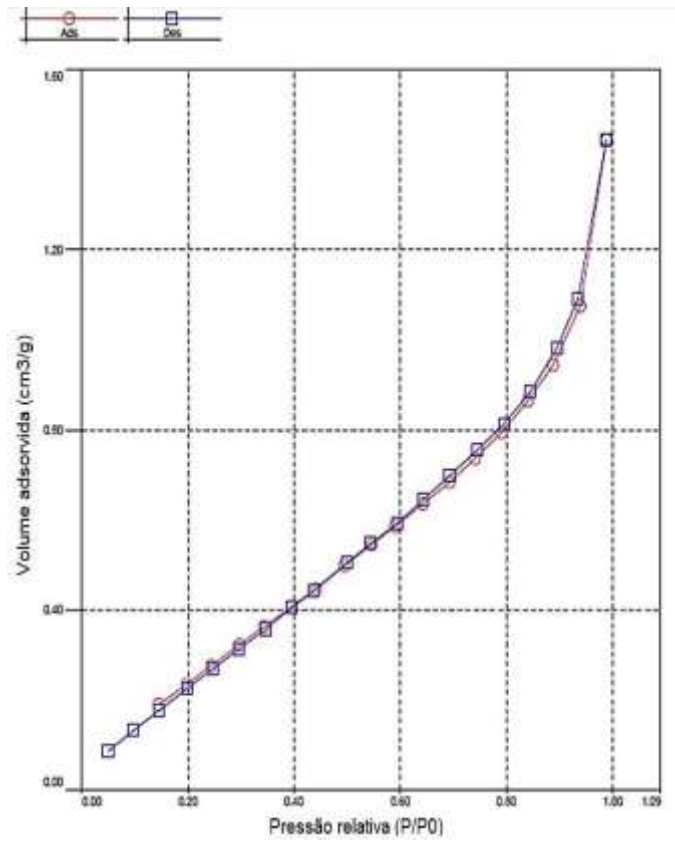
AMOSTRA	DENSIDADE (g/cm^3)	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m^2/g)	POROSIDADE		MICROPOROSIDADE	
			VOLUME ESPECÍFICO DE POROS (cm^3/g)	DIÂMETRO DE PORO (Å)	VOLUME ESPECÍFICO DE MICROPOROS (cm^3/g)	LARGURA DE FENDA (Å)
STG1	4,79	1,54	0,00366	36,91	0,000928	59,85
STG2	4,74	1,22	0,00370	37,22	0,000699	52,91
STG3	4,65	1,35	0,00206	33,43	0,000600	69,21
STG4	4,58	0,433	0,00127	33,79	0,000224	49,38

A Tabela 6.13 ainda permite verificar que as amostras de sínter STG1 e STG2, comparativamente às amostras de sínter STG3 e STG4, tiveram pequenas reduções de densidade diante dos valores vistos para os *sinter feeds* calcinados de origem (Tabela 6.11). Esse aspecto estaria associado aos maiores níveis de microporosidade das amostras calcinadas de *sinter feed* G1 e G2, os quais asseguraram a evolução para mesoporos nos sínteres resultantes (STG1 e STG2). Nesta linha de raciocínio, segue-se que a maior redução de densidade para o sínter STG4 está relacionada com o menor volume de microporos do *sinter feed* calcinado G4. Assim, a densificação foi afetada

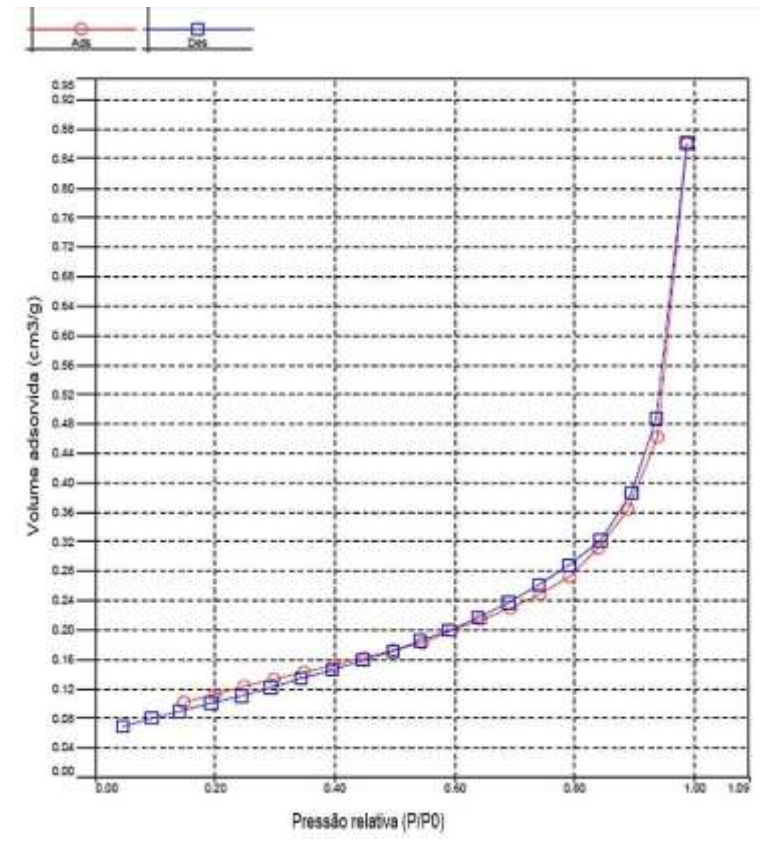
pela calcinação da goethita da amostra de *sinter feed* de origem, sendo que quanto mais alto o teor desse mineral maior foi a densificação resultante no produto sinterizado.

Entre as amostras de sinter, vê-se da Tabela 6.13 que a menor área superficial específica ($0,43\text{m}^2/\text{g}$) foi da amostra STG4, enquanto que a maior área superficial específica ($1,54\text{m}^2/\text{g}$) foi da amostra STG1. Contudo, os valores de área superficial específica de todas as amostras de sinter estão bem abaixo daqueles vistos para as outras amostras estudadas: de minério de ferro e de *sinter feeds* (natural e calcinada). Logo, a sinterização promoveu o colapso da estrutura de poros, resultando na redução progressiva da área superficial específica. O volume específico de poros de todas as amostras de sinter diminuiu, em comparação com as outras amostras estudadas. A amostra de sinter STG4 se destacou por apresentar o menor volume de poros ($0,00127\text{cm}^3/\text{g}$) dentre as demais amostras de sinter. O maior diâmetro de poro ($\cong 37\text{Å}$) foi encontrado para as amostras de sinter STG1 e STG2. Em geral, todas as amostras de sinter podem ser classificadas como mesoporosas. Os valores de volume específico de microporos das amostras de sinter, independente da condição estudada, estão bem próximos do limite de detecção da técnica ($\text{LD} \geq 1 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{g}$). Assim sendo, os dados obtidos deverão ser tomados com cautela. Nesse contexto, os volumes de microporos de todas as amostras de sinter foram menores que os vistos para os demais materiais do estudo. A amostra de sinter STG4 mostrou o menor volume de microporos ($0,000224\text{cm}^3/\text{g}$) e também o menor tamanho característico de microporo (49Å).

Nas Figuras 6.38a e 6.38b são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção das amostras de sinter STG3 e STG4, respectivamente. As isotermas das amostras de sinter STG2 e STG1 (Figura 5.5) tiveram perfis idênticos. Em geral, essas isotermas são do tipo II com histerese do tipo H3, em que se destaca o pequeno espaçamento entre elas para as amostras de sinter STG3 e STG4. Então, as amostras de sinter mantiveram as mesmas características que a amostra de minério de ferro e as amostras de *sinter feed* (natural e calcinada), em termos de forma (fenda) e de tamanho (mesoporo) predominantes de poro.



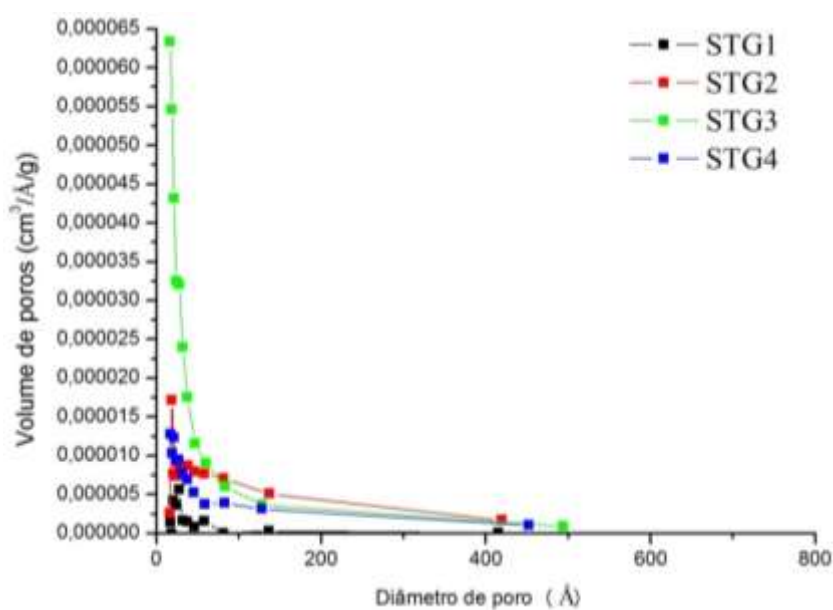
(a)



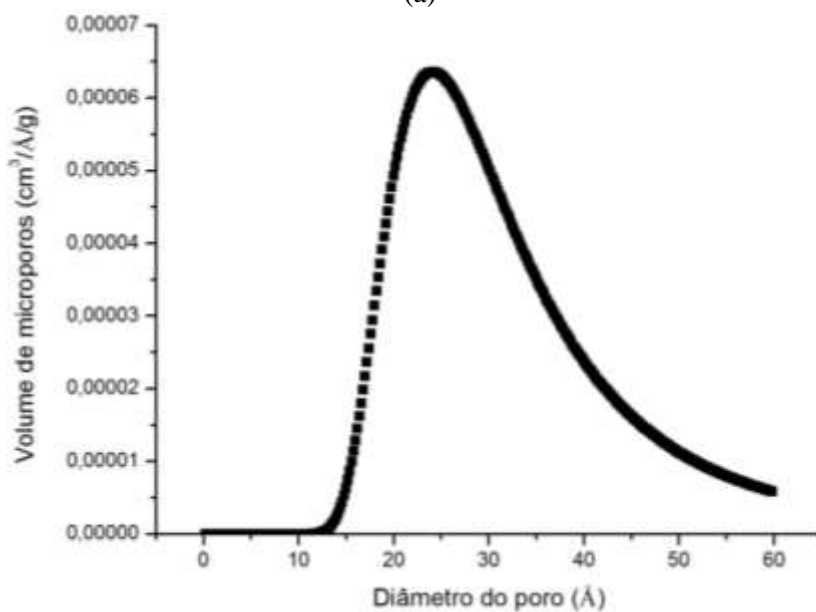
(b)

Figura 6.38 – Isothermas de adsorção-dessorção das amostras de sínter nas condições de estudo: (a) STG3 e (c) STG4.

Na Figura 6.39a são apresentadas num único gráfico as curvas de distribuição de tamanhos de poros das amostras de sínter, em que se destaca um pico máximo de volume de poros no diâmetro em torno de 40Å. A presença de macroporos é desprezível. A Figura 6.39b mostra a de curva de distribuição de tamanhos de microporos exibido por todas as amostras de sínter, observando-se um pico máximo de volume de microporos no diâmetro igual a 25Å, aproximadamente.



(a)



(b)

Figura 6.39 – Curvas de distribuição de tamanhos: (a) de poros das amostras de sínter; (b) de microporos da amostra de sínter STG1.

A Figura 6.40 mostra como o tamanho de microporos das amostras de sinter se encontra diante daqueles determinados para a amostra de minério de ferro e amostras de *sinter feeds* (natural e calcinada). Independente da condição em estudo, todas as amostras de sinter têm seus microporos com maiores larguras que as demais amostras.

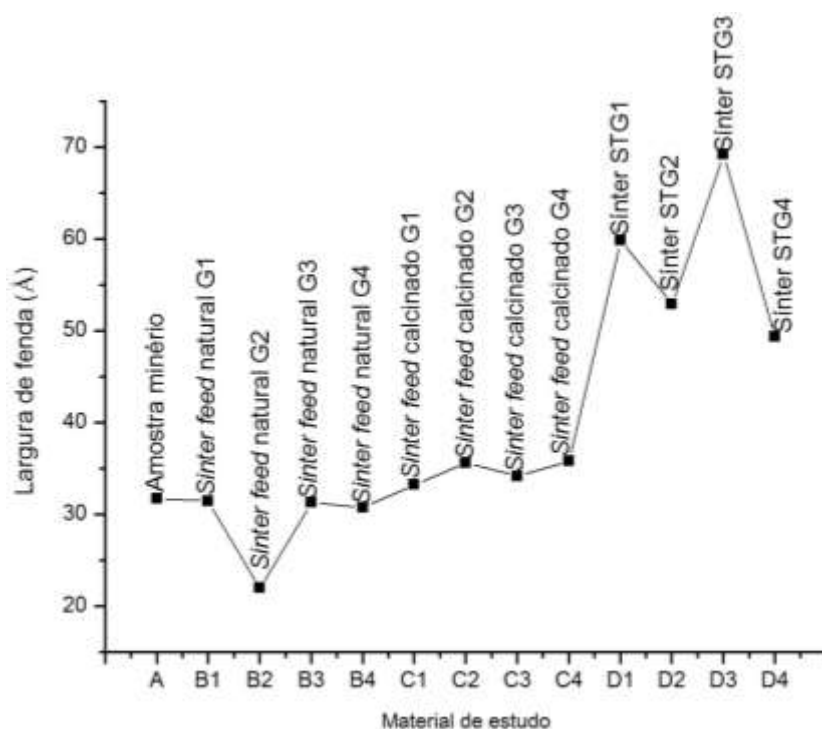


Figura 6.40 – Larguras de fendas das várias amostras estudadas.

É notório que a sinterização em escala de bancada conduzida a 1280°C e por 2 minutos alterou o tamanho característico dos microporos da amostra de minério de ferro goethítico de origem. Nesse contexto, presume-se que a mistura a sinterizar usando *sinter feed* calcinado com 30% de partículas nucleantes, 15% de partículas intermediárias e 55% de partículas aderentes será benéfica para a obtenção de um sinter com possibilidades de melhorias em sua redutibilidade e propriedades de amolecimento e fusão, pois sua estrutura contará com microporos mais largos que facilitarão a ação dos gases de redução no alto-forno. Para essa hipótese, considerou-se o descritivo feito por Lu et al. (2007) ao estabelecer a relação entre as propriedades a altas temperaturas do sinter e sua microporosidade.

6.4.2. Características químicas

A Tabela 6.14 apresenta a composição química de cada amostra de sinter obtida em escala de bancada, em que se destacam os maiores níveis de ferro total ($Fe_{(T)}$) das amostras de sinter STG3 e STG4 provenientes de misturas a sinterizar mais finas.

Quanto à presença de FeO, os dados da Tabela 6.14 mostram que as amostras de sinter STG1 e STG2 foram as mais ricas. Com relação ao controle desse último parâmetro, destaca-se que o valor visado de 6,5% não foi alcançado. Infere-se que tenha ocorrido a insuficiência da quantidade de combustível na mistura. Esse resultado influenciará a composição mineralógica e microestrutural das amostras de sinter e suas propriedades metalúrgicas (Yang e Standish, 1991 e Zhang et al, 2012B).

Os teores de MgO das amostras de sinter exibidos na Tabela 6.14 foram mais altos em comparação aos vistos para os outros materiais (amostra de minério de ferro – Tabela 6.2, amostra de *sinter feed* natural – Tabela 6.9, amostra de *sinter feed* calcinado – Tabela 6.12). Esse aspecto também repercutirá na constituição das amostras de sinter, pois o Mg^{2+} estabiliza a magnetita (Inazumi, 1975). Dentre as amostras de sinter, as provenientes de misturas mais finas (STG3 e STG4) tiveram teores mais baixos de MgO que aquelas vindas de misturas grosseiras (STG1 e STG2). Os níveis de TiO_2 das amostras de sinter foram mais baixos que os das amostras calcinadas de *sinter feed*, sendo que as amostras STG3 e STG4 foram mais ricas que as amostras STG1 e STG2.

Fazendo-se uma análise comparativa entre os teores dos compostos e/ou elementos químicos das amostras de sinter na Tabela 6.14 com os parâmetros de qualidade química de sinteres de plantas industriais de sinterização brasileiras: teor de $Fe_{(T)}$ (56,20% - 57,04%), FeO (5,57% - 7,40%), CaO (9,99% – 10,62%), SiO_2 (5,60% - 5,77%), Al_2O_3 (0,94% - 1,49%), P (0,050% a 0,064%), Mn (0,380% a 0,610%) e MgO (1,25% – 1,41%)¹², vê-se que os teores de $Fe_{(T)}$, CaO e P estão acima dos teores típicos de sinteres brasileiros. O inverso ocorreu com os teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Mn o que está relacionado com os teores dos produtos calcinados (Tabela 6.12).

¹² Dados obtidos do Encontro de Especialistas da Área de Redução - 2º Quadrimestre de 2013.

A amostra de minério de ferro goethítico do presente estudo não possui teor alto de sílica, mas a elevada reatividade (associada com a área superficial elevada – Tabela 6.1) junto com o teor de CaO mais alto na mistura a sinterizar (próximo à composição eutética do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), possivelmente, influenciará a temperatura de fusão das escórias primárias. Assim sendo, presume-se que a constituição do sinter irá diferir-se do visado quanto à: (i) estrutura de poros; (ii) quantidade e morfologia das fases (Kasai et al., 2000; Clout e Manuel, 2003 e Zhang et al., 2012A).

Tabela 6.14 – Composição química das amostras de sinter.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO (% peso)								
	$\text{Fe}_{(T)}$	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P	Mn	TiO_2
STG1	58,70	0,925	2,02	0,885	12,42	0,154	0,167	0,0615	0,0569
STG2	58,55	0,739	1,40	0,737	12,51	0,182	0,177	0,0577	0,0496
STG3	59,96	0,382	1,41	0,876	11,37	0,149	0,164	0,0637	0,0651
STG4	59,22	0,422	1,26	0,815	12,50	0,150	0,151	0,0584	0,0633

Os resultados de análise química das amostras de sinter exibidos na Tabela 6.14 tiveram fechamento, em média, de 99,2%, considerando-se apenas óxidos.

6.4.3. Características mineralógicas e microestruturais

6.4.3.1. Difractometria de raios X

A composição mineralógica das amostras de sínter por difratometria de raios X é apresentada na Tabela 6.15 e no Apêndice IV foram disponibilizados os seus difratogramas. Essas amostras retrataram a composição típica em sínter de minério de ferro baseada em hematita, calcioferritas, silicatos de cálcio e magnetita. Todas essas fases resultaram das reações entre os constituintes da mistura que estabeleceram uma estrutura formada por uma parte fundida e outra não fundida (sínter).

A hematita está presente em todas as amostras de sínter. A magnetita ocorreu apenas na amostra de sínter STG4 produzida com amostra calcinada de *sinter feed* com alta proporção (70%) de partículas aderentes (-0,209mm) e sem a presença de partículas intermediárias (+1,182mm -0,209mm). Os silicatos de cálcio do sistema $Al_2O_3.CaO.SiO_2$ (anortita e gehlenita) ocorreram apenas nas amostras de sínter que tiveram suas misturas com 70% e 55% de partículas nucleantes (+1,182mm) e com volume de microporos alto (Tabela 6.11) – amostras STG1 e STG2. Os ferritos do sistema $CaO.Fe_2O_3$ (brownmillerita) estão presentes nas amostras de sínter, exceto na amostra STG2, devido à existência de ruído alto (baixa relação sinal/ruído) no difratograma e de picos pouco definidos, devido à presença de fases de baixa cristalinidade, como as que constituem as escórias no sínter.

Tabela 6.15 – Composição mineralógica das amostras de sínter.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA				
	Hematita Fe_2O_3	Magnetita Fe_3O_4	Anortita $Al_2O_3.CaO.2SiO_2$	Gehlenita $Al_2O_3.2CaO.SiO_2$	Brownmillerita $CaO.Fe_2O_3$ ¹³
STG1	X	N/I	X	N/I	X
STG2	X	N/I	X	X	N/I
STG3	X	N/I	N/I	N/I	X
STG4	X	X	N/I	N/I	X

Legenda: X - presença; N/I - não identificado.

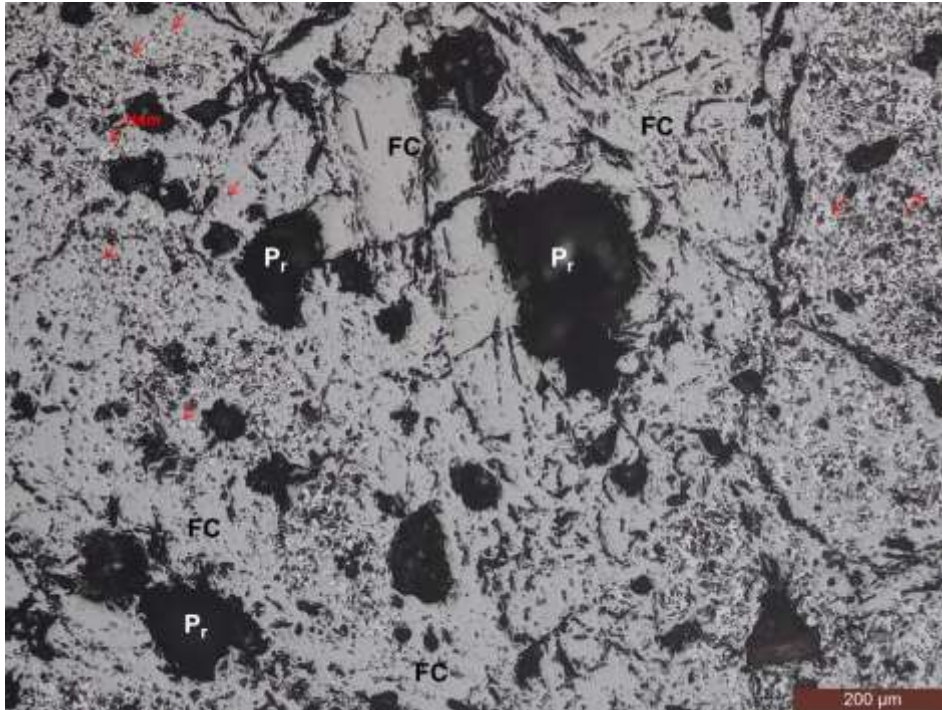
¹³ Webster et al. (2013) citou a brownmillerita como $2CaO.(Al_2O_3).(Fe_2O_3)$ (ou C_2AF , onde $A = Al_2O_3$): um tipo de ferrita possível, dentre vários outros, na composição mineralógica do sínter.

6.4.3.2. Microscopia ótica

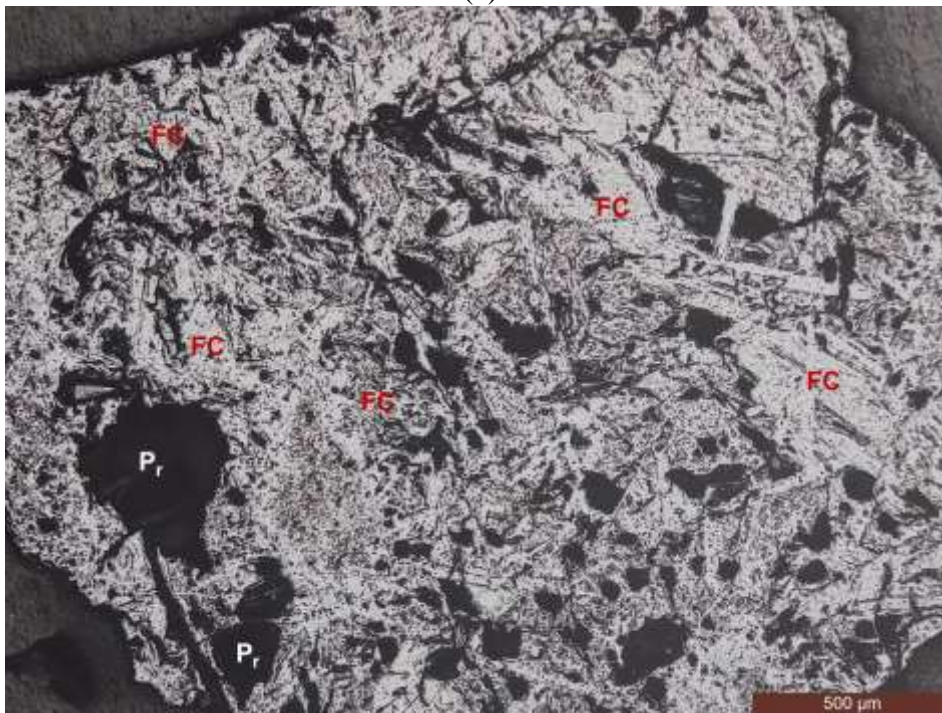
As Figuras 6.41a e 6.41b apresentam fotomicrografias de amostras de sínter STG1 resfriadas no interior do forno mufla (resfriamento lento com atmosfera oxidante) e fora do forno mufla (resfriamento brusco ao ar atmosférico), respectivamente. Isso foi feito para observação dos efeitos do tipo de resfriamento. Em ambas as situações, encontrou-se uma mineralogia marcada pela presença de pequenos cristais de hematita secundária e de silicatos dispersos numa matriz de ferritos de cálcio – fase majoritária. Em termos microestruturais, dois aspectos foram levantados: (i) a distribuição de formas e de tamanhos variados de poros; (ii) o fato de, sob resfriamento brusco, os cristais de ferritos de cálcio assumiram morfologias acicular, dendrítica, colunar e fibrosa. Uma associação equilibrada dessas características pode levar a boas condições de resistência mecânica e de redutibilidade desses aglomerados (Scarlett et al., 2004 e LV et al., 2011), apesar da morfologia colunar dos ferritos ter sido a mais frequente.

A Figura 6.42 apresenta uma fotomicrografia da amostra de sínter STG2, cuja microestrutura foi marcada pela ocorrência de constituinte eutético (CE) e da presença de diminutos cristais de silicatos de cálcio nas proximidades dos poros. Inazumi (1975), Kasai e Saito (1996) e Nyembwe (2011) definiram constituintes eutéticos em sínteres de finos de minério de ferro como estruturas do sistema $\text{CaO}.\text{SiO}_2.\text{Fe}_2\text{O}_3$ formadas pela decomposição de um líquido (L) em dois sólidos (α e β) no resfriamento, segundo a reação: $\text{L} \rightarrow \alpha + \beta$. Nessa reação, a temperatura de fusão dos sólidos está abaixo de 1300°C e a composição aproximada do líquido é de: 20% CaO, 35% SiO_2 e 45% Fe_2O_3 – vide diagramas ternários na seção Anexo I. Assim sendo, presume-se que no presente estudo, a escória formada a 1280°C tenha a sua composição próxima a estabelecida pelos autores citados.

A Figura 6.43 apresenta uma fotomicrografia da amostra de sínter STG3, em que é possível constatar a predominância das calcioferritas sobre a hematita. Para essa última, ressalta-se que os cristais presentes são pequenos e se dispersam na matriz de calcioferritas. Não se observa a presença de magnetita, nem de silicatos, mas é destacada a elevada porosidade.



(a)



(b)

Figura 6.41 – Fotomicrografias de amostras de sínter STG1: (a) Resfriamento lento (dentro da mufla); (b) Resfriamento brusco (ao ar atmosférico). **Nota:** microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). **Legenda:** Hem – hematita; P_r – poro; FC – ferritos de cálcio (ou calcioferritas).

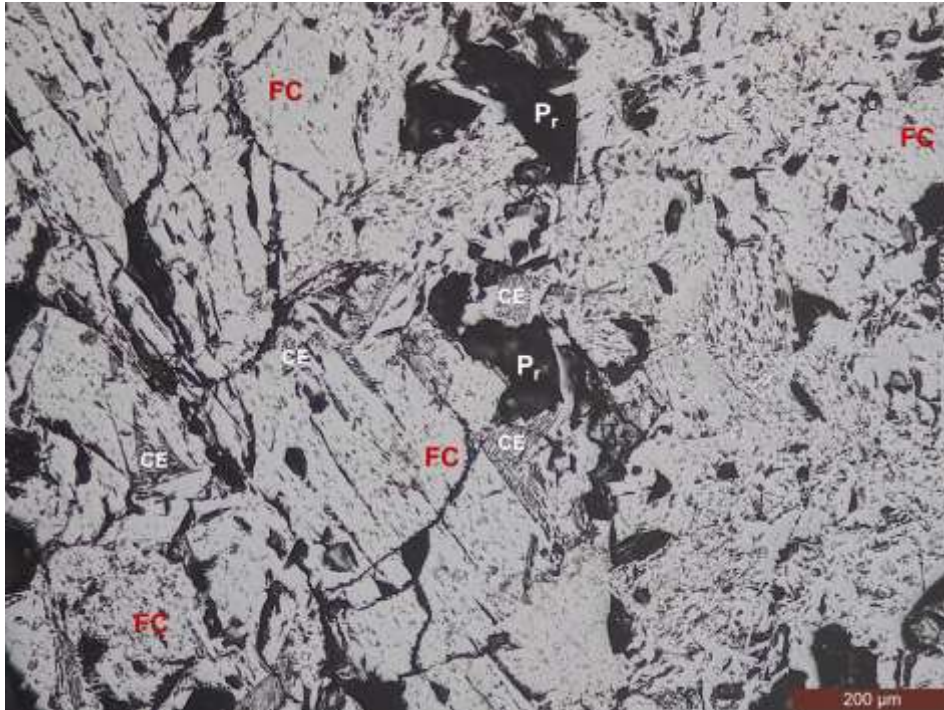


Figura 6.42 – Fotomicrografia da amostra de sínter STG2. *Nota:* microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). *Legenda:* FC – ferritos de cálcio (ou calcioferritas); CE – constituinte eutético; P_r – poro.



Figura 6.43 – Fotomicrografia de amostra de sínter STG3. *Nota:* microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). *Legenda:* Hem – hematita; FC – ferritos de cálcio (ou calcioferritas); P_r – poros.

A Figura 6.44 apresenta uma fotomicrografia da amostra de sínter STG4, em que se destaca a presença de silicatos de cálcio no interior de poros da matriz à base de ferritos de cálcio (ou calcioferritas). Esse último aspecto pode trazer prejuízos para as propriedades mecânicas e metalúrgicas do sínter STG4, uma vez que os silicatos constituem fases frágeis e de baixa redutibilidade (Loo e Bristow, 1994). Os cristais de hematita são pequenos e subeuédricos. Os poros presentes nesta amostra, em algumas situações, são vistos com morfologias mais regulares, ligeiramente arredondados.

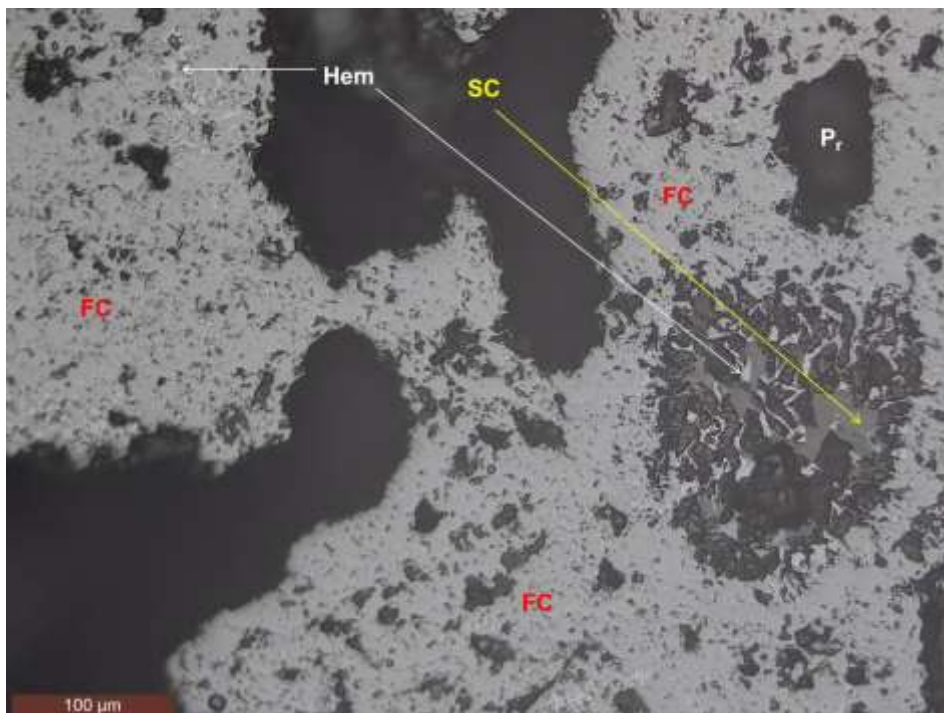


Figura 6.44 – Fotomicrografia da amostra de sínter STG4. **Nota:** microscopia ótica com luz refletida (nicóis paralelos). **Legenda:** Hem – hematita; FC – ferritos de cálcio (ou calcioferritas); SC – silicatos de cálcio; P_r – poros.

A partir da observação das características mineralógicas e microestruturais das amostras de sínter, constatou-se que a hematita (secundária) e os silicatos de cálcio provêm da decomposição da calcioferrita, pois a atmosfera de sinterização manteve-se, predominantemente, oxidante durante o processo de sinterização. Esse aspecto se revelou pelos baixos níveis de FeO (menores que 1%, vide Tabela 6.14) em todas as amostras de sínter, indicando a insuficiência da quantidade de combustível (ou a baixa combustibilidade) na mistura a sinterizar para garantir um ambiente redutor. Segundo

Hsieh e Whiteman (1989) *apud* LV et al. (2011), a pressão parcial de oxigênio (p_{O_2}) ótima para a formação de calcioferritas é de 0,005atm. É possível que as amostras de sínteres do presente estudo, caso existissem condições adequadas de controle de p_{O_2} no forno mufla, tivessem níveis mais altos de calcioferritas. Webster et al. (2013) constataram que a ausência de magnetita (Fe_3O_4) na composição mineralógica de sínter permite inferir que p_{O_2} está, de algum modo, situada na escala 0,21atm – 5×10^{-3} atm. Logo, p_{O_2} afeta a formação de fases precursoras na formação de calcioferritas, tais como CFA ($CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$).

A magnetita secundária ocorreu de modo muito limitado e em cristais bem pequenos. Em termos de procedência, essa fase pode vir: (a) da decomposição das calcioferritas; (b) da reoxidação da wustita em regiões adjacentes à passagem de gás, e onde predominam baixos níveis de p_{O_2} ; (c) da redução no estado sólido de hematita. Não se observaram cristais primários de hematita ou de magnetita nas amostras de sínter, ou seja, todas as partículas portadoras de minerais de ferro reagiram. Logo, essas partículas foram submetidas ao ataque da escória primária ($Fe_2O_3 + CaO$), em que houve a progressiva dissolução dos óxidos de ferro. Esse resultado contraria ao exposto por Okazaki et al. (2003) para penetração da escória, pois para esses autores, seria esperada a inibição da penetração da escória na partícula portadora de mineral de ferro (proveniente de minério de ferro rico em goethita), devido à modificação da estrutura superficial do minério com a desidroxilação.

A Tabela 6.16 apresenta a composição mineralógica e microestrutural semiquantitativa das amostras de sínter geradas nos experimentos de sinterização em escala de bancada. Como pode ser visto, ao sair de uma mistura mais grosseira (amostra de sínter STG1) para uma mais fina (amostra de sínter STG4), o sínter enriqueceu em hematita (aqui, trata-se de hematita secundária resultante de reações de outras fases do sínter). Em contrapartida, houve redução da parte fundida do sínter (ferritos mais silicatos), pois de 55% na amostra de sínter STG1 se alcançou 20% na amostra de sínter STG4. Nesse contexto, nota-se que a adição de partículas intermediárias (1,182mm – 0,209mm) na mistura grosseira reduziu em, aproximadamente, 29% a participação da parte fundida do sínter (da amostra STG1 em relação à amostra STG2). Sob outro ponto de vista, a adição das mesmas partículas na mistura fina foi capaz de dobrar a

participação da parte fundida do sinter (da amostra STG4 em relação à amostra STG3). Esses aspectos são importantes de serem considerados porque haverá influência na resistência mecânica dos sinteres que tiveram suas proporções de fases ligantes (que integram a parte fundida) alteradas (Clout e Manuel, 2003).

Tabela 6.16 – Composição mineralógica e microestrutural semiquantitativa das amostras de sinter por microscopia ótica.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO (% volume)				
	Hematita	Magnetita	Silicatos ^(*)	Ferritos ^(**)	Poros
STG1	22,91	0,00	7,71	47,14	22,25
STG2	33,08	0,00	5,24	33,83	27,85
STG3	23,96	0,00	0,00	40,63	35,42
STG4	41,67	0,568	1,14	18,94	37,69

Legenda: (*) – sistema $Al_2O_3 \cdot CaO \cdot SiO_2$; (**) – sistema $CaO \cdot Fe_2O_3$, segundo na Tabela 6.15.

6.4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDS)

Na Figura 6.45 é apresentada uma fotomicrografia da amostra de sinter STG1 obtida por MEV/EDS. É destacada a ocorrência de cristais de silicatos de cálcio de morfologias variadas, indo da granular até a lamelar, dispostos numa matriz rica de ferritos de cálcio (ou calcioferritas).

A Tabela 6.17 mostra a composição química do ferrito de cálcio e dos silicatos de cálcio indicados pelos pontos de 1 até 4 na Figura 6.45, em que se verificou: (i) os ferritos têm teor de ferro de, aproximadamente, 83%, e de cálcio em torno de 16%; (ii) os silicatos de cálcio tem, em média, 18% de P, confirmando a localização preferencial deste elemento químico na estrutura do sinter reportado por Magalhães et al. (2007). Além disso, os silicatos de cálcio mostram, em média, 19% de Fe e baixo teor de alumínio. De acordo com Magalhães (2003), na composição dos silicatos de cálcio em sinteres há no máximo 3% de P_2O_5 (1,3% de P). Com isso, revela-se que os silicatos de cálcio analisados, na verdade, são fosfatos de cálcio.

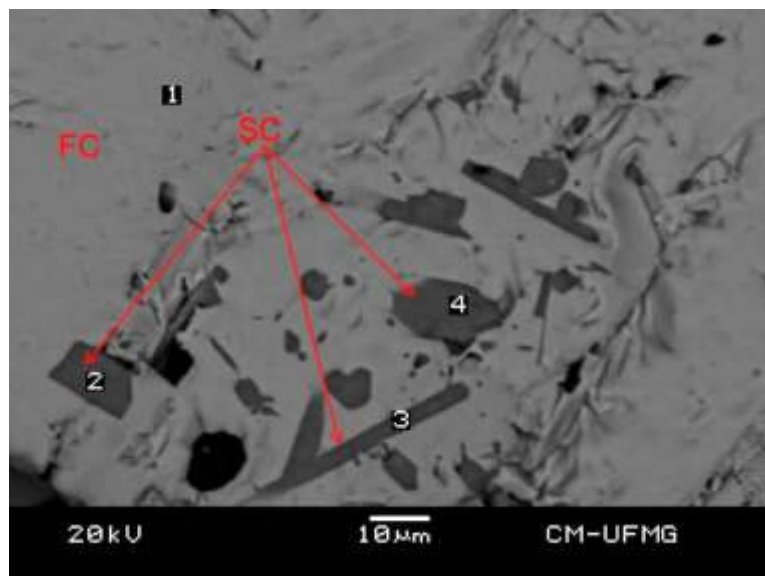


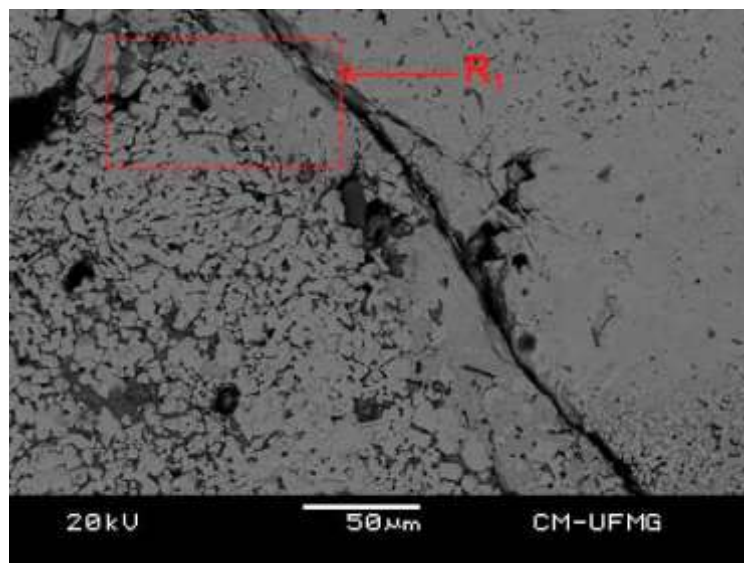
Figura 6.45 – Fotomicrografia da amostra de sinter STG1, ilustrando a presença de uma matriz rica em ferritos de cálcio, em que 1, 2, 3 e 4 são pontos de análise via EDS.

Legenda: FC – ferrito de cálcio/calcioferrita; SC – silicato de cálcio.

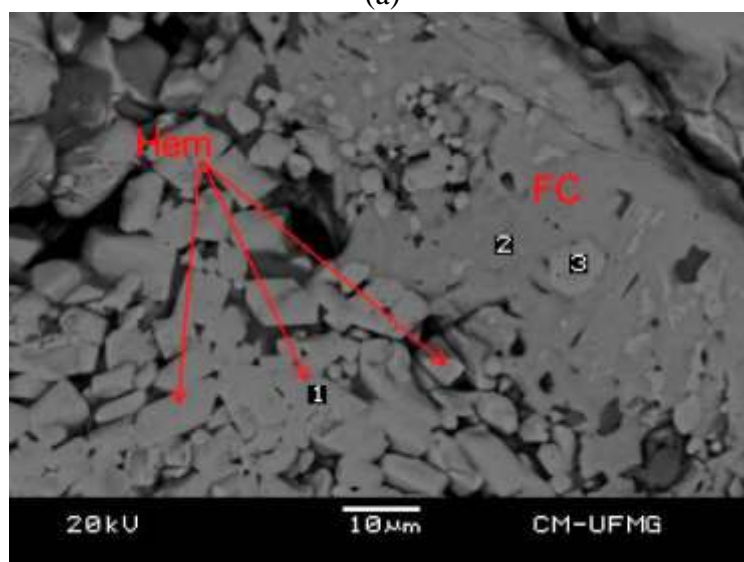
Tabela 6.17 – Análise de elementos químicos presentes no ferrito de cálcio e silicatos de cálcio indicados pelos pontos 1, 2, 3 e 4 da Figura 6.45.

		TEOR (% peso)				
PONTOS		Al	Si	Ca	P	Fe
1	FC	0,94	0,86	15,5	0,00	82,7
2	SC	0,00	8,4	55,3	19,4	17,0
3	SC	0,16	8,1	52,5	16,8	22,5
4	SC	0,00	8,6	54,9	18,4	18,1

Aspectos da hematita secundária presente na amostra de sinter STG1 podem ser vistos nas Figuras 6.46a e 6.46b. Os cristais dessa fase apresentam bordas e contornos que variam do retilíneo ao irregular, configurando-os como cristais subeuédricos, de um modo geral. Ora lamelares, ora granulares, os cristais de hematita secundária dispõem-se na matriz de calcioferritas em tamanhos variados. Dados de microanálises da hematita secundária e das calcioferritas (pontos 1, 2 e 3 na Figura 6.46b) são apresentados na Tabela 6.18, em que se nota: (i) para a hematita - em média, um teor de Fe de 95%; (ii) para a calcioferrita – cerca de 77% de Fe e 16% de Ca (cerca de 22% de CaO). Ambas as fases não tiveram a presença de P.



(a)



(b)

Figura 6.46 – Fotomicrografias da amostra de sínter STG1: (a) Aspecto geral; (b) Detalhe da região R₁ com os cristais de hematita secundária na matriz de ferritos de cálcio, em que 1, 2 e 3 são pontos de análise via EDS. **Legenda:** Hem – hematita; FC – ferrito de cálcio/calcioferrita.

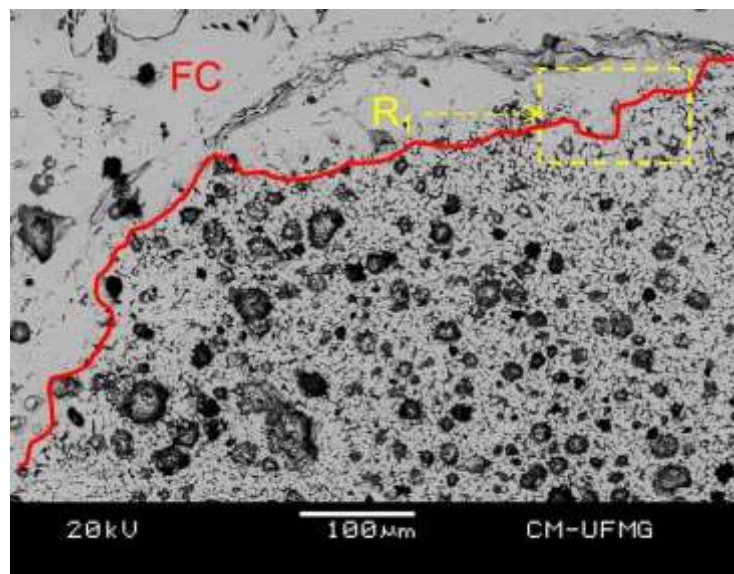
Tabela 6.18 - Análise de elementos químicos presentes na hematita e ferrito de cálcio indicados pelos pontos 1, 2 e 3 da Figura 6.46b.

		TEOR (% peso)				
PONTOS		Al	Si	Ca	Mg	Fe
1	Hem	0,6	0,99	2,6	0,00	95,8
2	FC	2,7	4,7	15,7	0,28	76,6
3	Hem	0,7	1,10	3,8	0,00	94,5

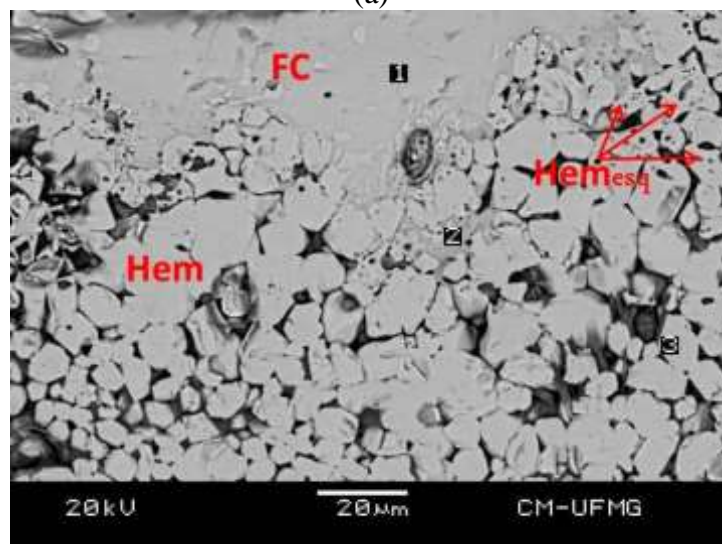
Nas Figuras 6.47a e 6.47b são apresentados os aspectos microestruturais de uma partícula da amostra de sínter STG2 com núcleo bastante poroso, devido ao ataque da escória formada na sinterização. Nota-se que a parte externa desta partícula é constituída por ferritos de cálcio (ou calcioferritas), majoritariamente.

Observando-se um detalhe do domínio de ferritos de cálcio e de hematita (Figura 6.47b), vê-se que os ferritos não estabeleceram a união perfeita dos cristais de hematita. Infere-se que houve modificações na viscosidade da escória formada durante a sinterização. Nessa figura é verificada a morfologia subeuédrica predominante para os cristais de hematita, todavia podem ser vistos alguns cristais de hematita esquelética, os quais são prejudiciais para a degradação sob redução do sínter, como justificado por Inazumi (1975).

Na Tabela 6.19 são apresentados os resultados de microanálises da hematita e dos ferritos de cálcio presentes na amostra de sínter STG2 e destacados na Figura 6.47b (pontos 1, 2 e 3). Para os ferritos, determinou-se que o teor de ferro foi, em média, de 82%, aproximadamente; 14% de Ca (aproximadamente, 20% de CaO). Já a hematita apresentou teor alto (acima de 96%) de Fe. Tanto a hematita quanto os ferritos não apresentaram P, por mais que a composição química (Tabela 6.14) da amostra de sínter STG2 tenha se destacado dentre as outras por exibir o maior valor de P (0,177%, e em termos de P_2O_5 tem-se 0,405%).



(a)



(b)

Figura 6.47 – Fotomicrografias da amostra de sínter STG2: (a) Visão geral; (b) Detalhe da região R₁, ilustrando os domínios entre ferritos de cálcio e hematita, sendo 1, 2 e 3 pontos de análise via EDS. **Legenda:** FC – ferrito de cálcio/calcioferrita;

Hem – hematita, Hem_{esq.} – hematita esquelética.

Tabela 6.19 - Análise de elementos químicos presentes nos ferritos de cálcio e hematita indicados pelos pontos 1, 2 e 3 da Figura 6.47b.

		TEOR (% peso)				
PONTOS		Al	Si	Ca	Mg	Fe
1	FC	0,6	1,5	14,9	0,00	83,0
2	FC	1,0	4,7	13,1	0,65	80,6
3	Hem	0,00	1,1	2,4	0,00	96,5

A amostra de sínter STG2 mostrou em sua microestrutura a presença de constituinte eutético (Figura 6.48) que, segundo dados de microanálise (Tabela 6.20), exibe um teor de, aproximadamente, 21% de Ca (29% de CaO), próximo ao visto no trabalho de Kasai e Saito (1996) para esse constituinte. Além desse aspecto, realçou-se ainda pelos dados de MEV/EDS a presença de alto teor de P apenas no silicato de cálcio que, conforme dados de Magalhães (2003) para o máximo de P presente no sínter (1,3%), deve ser assumido como fosfato de cálcio.

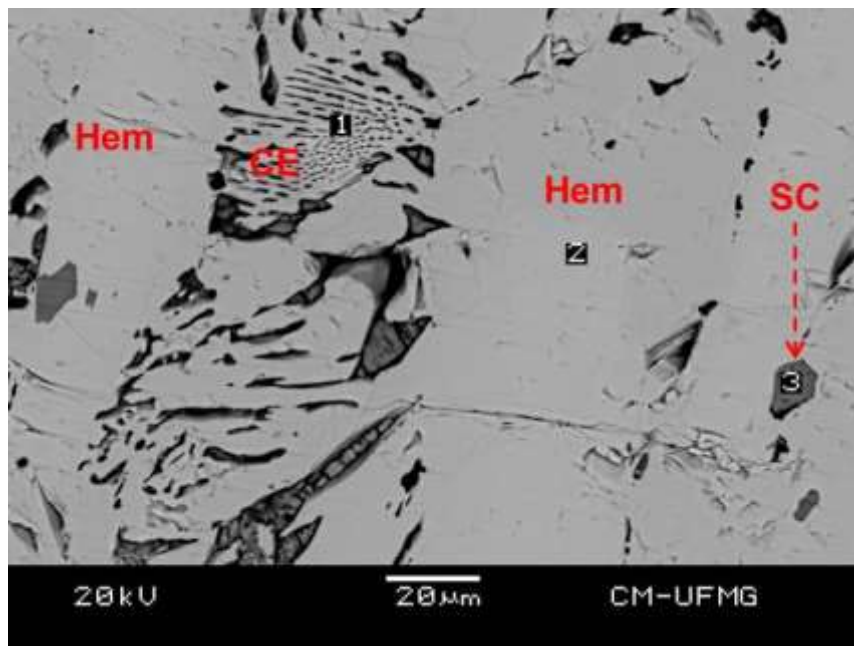


Figura 6.48 – Fotomicrografia da amostra de sínter STG2 destacando a presença de constituinte eutético entre cristais de hematita secundária, em que 1, 2 e 3 são pontos de análise via EDS. **Legenda:** CE – constituinte eutético; Hem – hematita; SC – silicato de cálcio.

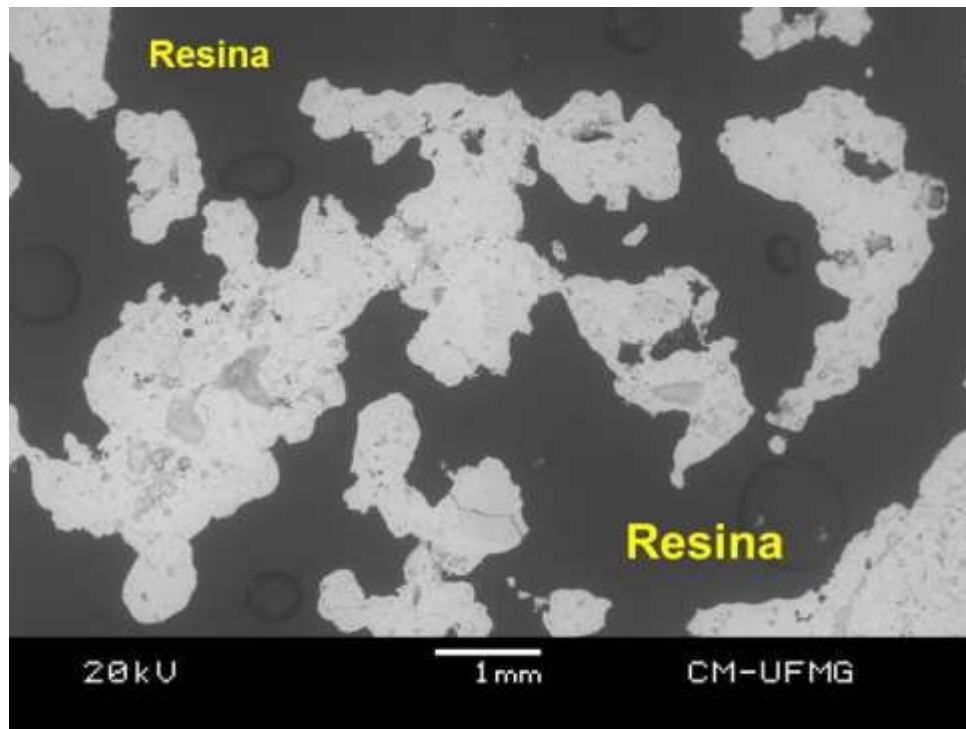
Tabela 6.20 - Análise de elementos químicos presentes no constituinte eutético, hematita e silicato de cálcio indicados pelos pontos 1, 2 e 3 da Figura 6.48.

		TEOR (% peso)					
PONTOS		Al	Si	Ca	Mg	P	Fe
1	CE	1,2	1,97	20,9	0,00	0,45	75,6
2	Hem	0,69	0,84	17,7	0,16	0,00	80,6
3	SC	0,00	7,96	55,1	0,00	18,3	18,6

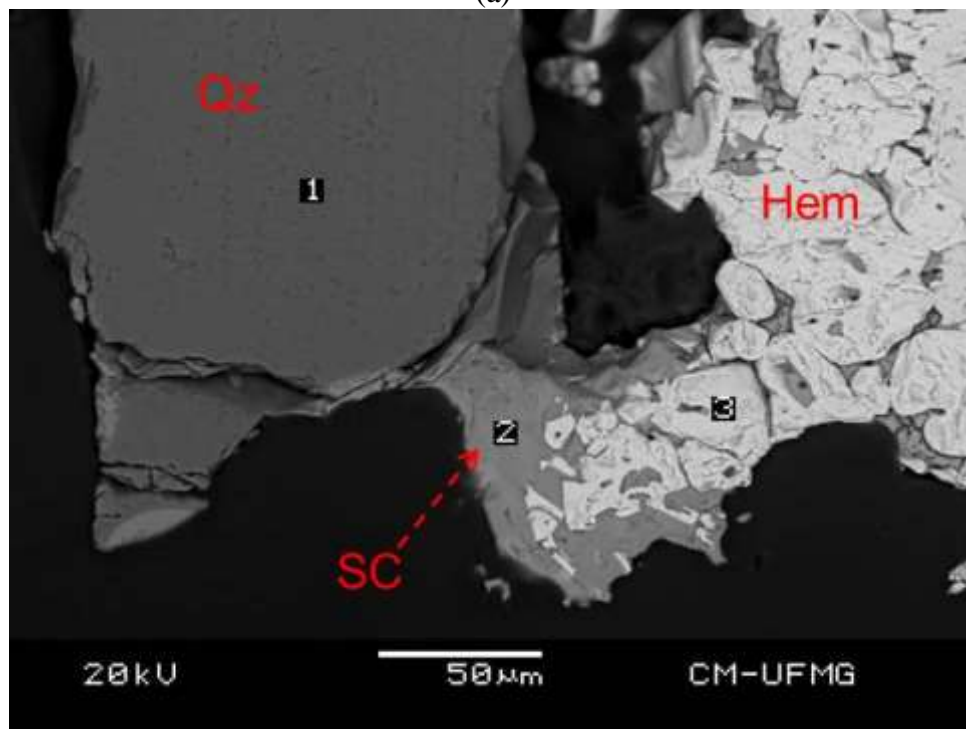
Na Figura 6.49 são apresentadas fotomicrografias da amostra de sinter STG3, em que se destacam: (i) o modo como a escória do sinter, constituída por calcioferritas e silicatos de cálcio, espalhou-se após a sua formação (Figura 6.49a); (ii) a presença de quartzo não reagido (Figura 6.49b) na microestrutura.

Mesmo que grosseiramente, a severidade do ataque da escória às partículas portadoras do mineral de ferro - reação de assimilação - pode ser acompanhada na Figura 6.49a. Pode-se assumir que a escória formada não teve dificuldades para escoar entre as partículas e atacá-las. Então, para essa condição de análise da mistura a sinterizar, há indícios de que a viscosidade da escória não foi elevada nem a sua tensão superficial. No entanto, afirmativas em torno dessas propriedades devem considerar informações adicionais além da composição química da escória, tais como a temperatura e a pressão da atmosfera que predominaram na sinterização. Esses últimos aspectos são especulações em torno da fusibilidade da escória formada na amostra de sinter do presente estudo e não integram o escopo aqui tratado. Deste modo, justificam-se desenvolvimentos futuros da amostra de minério de ferro goethítico quanto ao seu comportamento em fusão.

A presença de quartzo que não reagiu na microestrutura da amostra de sinter STG3 (Figura 6.49b) revela que as reações de sinterização não se desenvolveram adequadamente, refletindo a ação dos seguintes fatores de influência: (i) insuficiência de condições termodinâmicas do processo de sinterização, para que se promovesse a reação da partícula de SiO_2 ; (ii) presença de heterogeneidades na distribuição granulométrica do *sinter feed* calcinado (condição G3) – partículas grosseiras em meio a uma população de partículas medianas a finas, etc. Nas bordas dessa partícula de quartzo foram desenvolvidos pontos de reação química durante a sinterização, mas houve a manutenção da estrutura original como um todo. Em uma das extremidades dessa partícula pode ser observada uma ligação com um agregado de cristais de hematita, por meio de silicatos de cálcio.



(a)



(b)

Figura 6.49 – Fotomicrografias da amostra de sínter STG3: (a) Distribuição geral das partículas; (b) Presença de quartzo não reagido na microestrutura, em que 1, 2 e 3 são pontos de análise via EDS. **Legenda:** Q_z – quartzo; SC – silicato de cálcio; Hem – hematita.

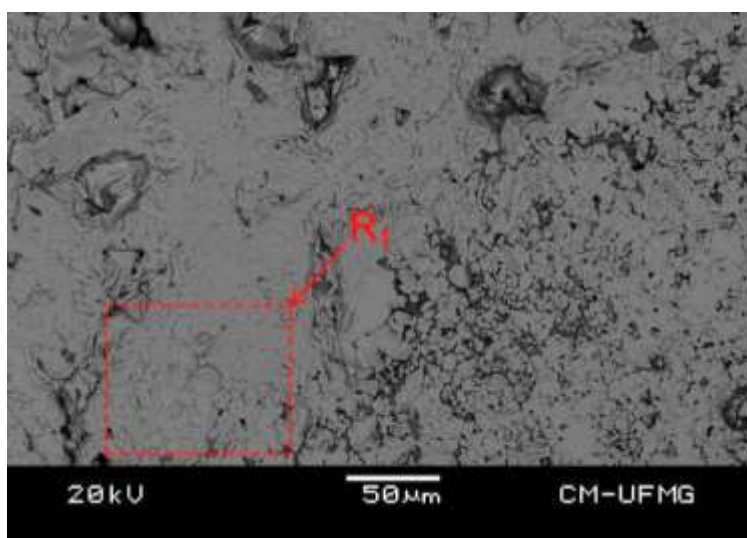
A Tabela 6.21 apresenta os resultados de microanálises das fases minerais destacadas pelos pontos 1, 2 e 3 na Figura 6.49b. O quartzo teve 91% de Si, enquanto que o silicato de cálcio 43% de Si. Nota-se ainda que o silicato de cálcio tem 5% de K e não apresentou P.

Tabela 6.21 – Análise de elementos químicos presentes no quartzo, silicato de cálcio e hematita indicados pelos pontos 1, 2 e 3 da Figura 6.49b.

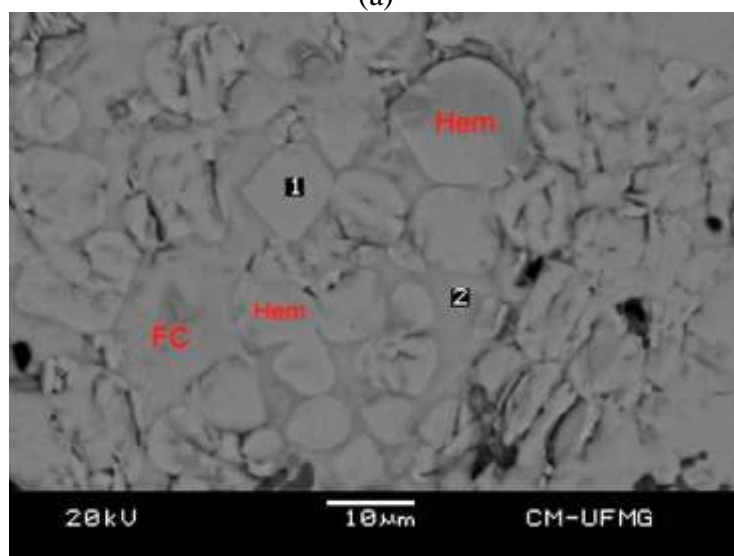
		TEOR (% peso)				
PONTOS		Al	Si	Ca	K	Fe
1	Qz	0,00	90,8	2,06	0,00	7,13
2	SC	0,00	43,2	40,4	5,02	11,5
3	Hem	0,54	3,34	2,11	0,00	94,0

A matriz da amostra de sínter STG4 (Figura 6.50a), à base de calcioferritas, exibe dois domínios distintos: um (esquerda da fotomicrografia), em que se tem uma rede contínua para dispersão dos cristais de hematita secundária; o outro (direita da fotomicrografia) mostra interrupções/descontinuidades em sua extensão, indicando que a escória formada não alcançou condições termodinâmicas suficientes para seu escoamento e ataque às partículas portadoras de mineral de ferro. A Figura 6.50b detalha uma região do domínio esquerdo da fotomicrografia vista na Figura 6.50a, em que se vêem diversas morfologias dos cristais de hematita secundária espalhados na matriz de calcioferritas. Resultados de microanálises dessas duas fases (pontos 1 e 2 na Figura 6.50b) são vistos na Tabela 6.22, em que se destaca a hematita com, aproximadamente, 97% de Fe e a calcioferrita 83% de Fe.

A associação da hematita secundária e do silicato de cálcio com a calcioferrita na estrutura do sínter STG4 é vista na Figura 6.51, em que se destacam morfologias e tamanhos variados dos cristais de hematita. Na Tabela 6.23 estão os dados de microanálises para a hematita secundária e silicatos de cálcio (pontos 1 e 2 na Figura 6.51), em que se destaca a hematita com elevado teor de Fe (96%). Ressalta-se que a verdadeira condição dos silicatos é a de fosfatos de cálcio, diante do elevado teor de P (aproximadamente, 18%), como descrito para amostras de sínter STG1 (Tabela 6.17) e STG2 (Tabela 6.20).



(a)



(b)

Figura 6.50 – Fotomicrografias da amostra de síter STG4 (a) Aspecto geral; (b) Detalhe da região R1 com morfologias distintas dos cristais de hematita secundária, em que 1 e 2 são pontos de análise via EDS. **Legenda:** Hem – hematita; FC – ferrito de cálcio/calcioferrita.

Tabela 6.22 – Análise de elementos químicos presentes na hematita e no ferrito de cálcio indicados pelos pontos 1 e 2 da Figura 6.50b.

		TEOR (% peso)			
PONTOS		Al	Si	Ca	Fe
1	Hem	0,00	0,74	2,52	96,7
2	FC	0,45	1,3	15,3	82,9

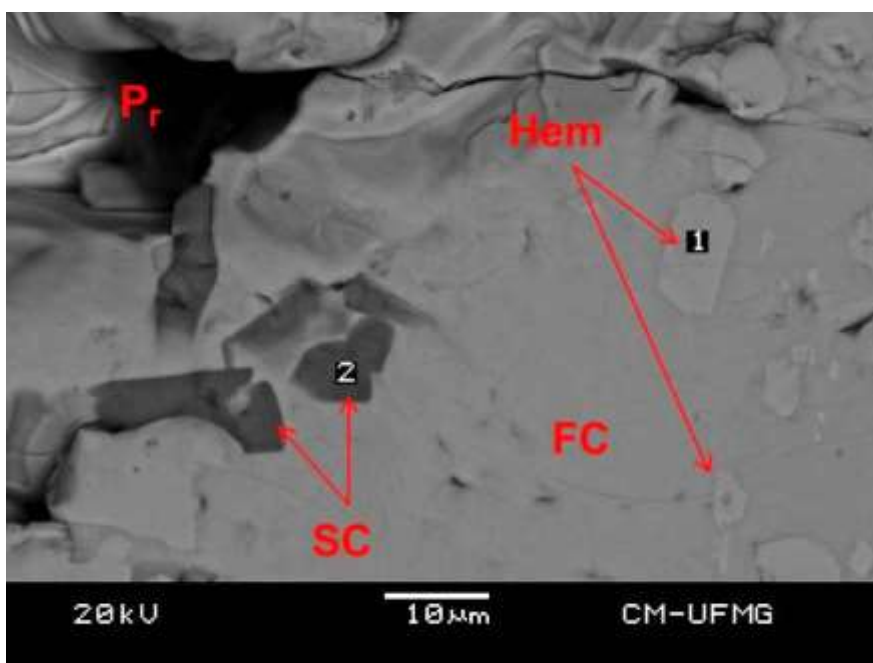


Figura 6.51 – Fotomicrografia da amostra de sínter STG4, sendo 1 e 2 pontos de análise via EDS. **Legenda:** Hem – hematita; FC – ferritos de cálcio; SC – silicatos de cálcio; Pr - poro.

Tabela 6.23 – Análise de elementos químicos na hematita e no silicato de cálcio indicados pelos pontos 1 e 2 da Figura 6.51.

		TEOR (% peso)				
PONTOS		Al	Si	Ca	P	Fe
1	Hem	0,67	0,00	3,23	0,00	96,1
2	SC	0,00	8,4	52,6	17,8	21,2

6.4.4. Propriedades mecânicas do sínter

6.4.4.1. Microdureza Vickers

Na Tabela 6.24 são apresentados os valores medidos de microdureza Vickers das fases minerais das amostras de sínter. Assumindo-se que as amostras de sínter do presente trabalho foram constituídas essencialmente por hematita e por ferritos de cálcio, já que a magnetita não ocorreu em todas as amostras e os silicatos de cálcio ocorreram em áreas pequenas para acomodar a indentação adequada, a microdureza do aglomerado foi obtida pela equação (11).

Tabela 6.24 – Valores de microdureza Vickers das fases das amostras de sínter.

AMOSTRA	MICRODUREZA (HV) ^(*)						
	Hematita			Ferritos de cálcio			Aglomerado
	Média	Intervalo	Desvio padrão	Média	Intervalo	Desvio padrão	
STG1	853	(347 - 1411)	339	535	(352 - 849)	168	639
STG2	794	(600 - 1012)	125	412	(241 - 663)	157	601
STG3	977	(624 - 1390)	213	605	(459 - 789)	121	743
STG4	669	(476 - 963)	160	598	(261 - 951)	247	647

Legenda: * - valores entre parênteses representam o mínimo e o máximo das determinações de microdureza.

Comparando-se os dados da Tabela 6.24 com os intervalos de microdureza da hematita (525HV – 1246HV) e dos ferritos de cálcio (454HV – 974HV) dos sínteres obtidos por Sinha e Ramna (2009), nota-se uma boa proximidade entre esses valores. Nesse contexto, constatou-se que a hematita tem maior microdureza que os ferritos de cálcio. Então, na estrutura do sínter, espera-se pela menor capacidade de resistir à propagação de trincas (tenacidade à fratura) da hematita. Vê-se na Tabela 6.24 que a amostra de sínter STG3 teve o maior valor de microdureza, resultado este que pode ser justificado pelo maior teor de TiO₂ dessa amostra diante das outras amostras de sínter (Tabela 6.14), como destacado por Bristow e Loo (1992) para cargas em torno de 100g.

De um modo geral, verificou-se baixa reprodutibilidade das medições de microdureza das fases minerais presentes nas amostras de sínter. Além disso, constataram-se ainda grandes intervalos das medidas que, possivelmente, refletiu a variabilidade na composição química dessas fases e também o fato de as medições terem sido executadas em muitas áreas. Segundo Bristow e Loo (1992), a baixa reprodutibilidade de medições de microdureza em silicatos vítreos de amostras de laboratório de sínter é devido, dentre outros fatores, a irregularidades nas medições de comprimento de trinca, associadas à presença de tensões internas residuais.

6.4.4.2. Microtumbler

A Tabela 6.25 apresenta estimativas dos valores de resistência mecânica à abrasão, obtidas da equação (12) – microtumbler, das amostras de sínter. De um modo geral, não se identificou uma relação direta entre a composição da mistura a sinterizar e a resistência mecânica do sínter produzido, em especial quanto à presença de partículas intermediárias (-1,182mm +0,209mm). Nota-se que os valores de microtumbler das amostras de sínter extremas (STG1 e STG4) são, praticamente, iguais. Logo, vê-se que a equação (12) foi inadequada para diferenciar a resistência mecânica de sínteres distintos quanto às fases e poros presentes (Tabela 6.16). Adicionalmente, observando-se os valores de microtumbler, esperava-se pela maior degradação granulométrica (maior geração de finos) da amostra de sínter STG3, pois a mesma exibiu o maior valor de microdureza Vickers, o que refletiria no menor valor de tenacidade à fratura (Bristow e Loo, 1992; Yang e Loo, 1997; Ying et al., 2006 e Sinha e Ramna, 2009). Assim sendo, sugere-se que trabalhos futuros adotem ensaios padronizados para determinar a resistência mecânica à abrasão de sínteres experimentais, como a norma JIS M 8712.

Tabela 6.25 – Valores de microtumbler das amostras de sínter.

AMOSTRA	MICROTUMBLER (%)
STG1	95,7
STG2	94,8
STG3	98,1
STG4	95,8

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo permitiram caracterizar a perspectiva de uso de uma amostra de minério de ferro goethítico numa planta típica de sinterização de finos de minério de ferro. Para as condições de trabalho utilizadas, conclui-se que:

A amostra de minério de ferro goethítico apresentou (valores médios recalculados): 64% de $Fe_{(T)}$, 1,5% de SiO_2 , 0,76% de Al_2O_3 , 0,17% de P, 0,065% de Mn e 6% de PPC. Numa análise comparativa desses teores com os de minérios de ferro usados nas sinterizações brasileiras atualmente, viu-se que amostra de minério de ferro goethítico traz limitações de uso na mistura a sinterizar quanto aos níveis altos de P e de PPC. Viu-se que 52% da distribuição granulométrica dessa amostra estava acima de 0,836mm, que a sua densidade aparente foi de $4,6g/cm^3$ (média recalculada), a área superficial específica foi de $10m^2/g$ (média recalculada) e que o diâmetro em torno de 38Å (média recalculada) classifica este material como mesoporoso. Avaliando-se o comportamento dessa amostra por termogravimetria, constatou-se uma perda total de peso de 5,95% (média recalculada), sendo a temperatura de desidroxilação da goethita igual a $321^\circ C$ (média recalculada). Em termos de composição mineralógica semiquantitativa, essa amostra teve a goethita (49%) e a hematita (50%) como fases majoritárias, seguindo-se de quartzo e magnetita como minerais acessórios. Essa amostra tem partículas e cristais subeuédricas, onde é frequente a associação entre hematita martítica (ou martita) com a goethita terrosa. Através da descrição qualitativa, constatou-se a ocorrência de macroporos na amostra de minério de ferro, por mais que os resultados do método de adsorção gasosa não tenham constatado a presença dessa classe de poros, devido ao volume abaixo de $5,38 \times 10^{-5} cm^3/\text{Å}/g$.

As amostras naturais de *sinter feed* seguiram as mesmas características da amostra de minério de ferro goethítico. Destaca-se que a amostra natural de *sinter feed* com 55% de partículas aderentes (15% de partículas intermediárias e 30% de partículas nucleantes) teve o maior volume específico de microporos, justificando o maior valor ($12,5m^2/g$) de área superficial específica dentre as demais amostras.

As amostras calcinadas de *sinter feed* tiveram seus valores de $Fe_{(T)}$ maiores que os das amostras naturais em até 6%. Os teores de Al_2O_3 , de Mn e de MgO nas amostras

calcinadas elevaram-se em comparação aos teores das amostras naturais de *sinter feed*. As amostras calcinadas tiveram elevações de densidade aparente em média de 8% em relação às amostras naturais de *sinter feed* que se relacionam com a desidroxilação da goethita na transformação térmica de goethita em hematita em torno de 321°C. As áreas superficiais específicas das amostras calcinadas de *sinter feed* foram maiores (máximo valor de 17,9m²/g da amostra produzida com *sinter feed* natural com 70% de partículas nucleantes) que as áreas superficiais das amostras naturais: uma consequência do aumento (em torno de 3 vezes) do volume específico de poros e da redução em 10% do diâmetro de poro. A composição mineralógica das amostras calcinadas de *sinter feed* é baseada, majoritariamente, em que hematita se mostrou muito porosa e mantendo a textura original da goethita de origem e a martita foi vista com poros coalescidos.

As amostras de sinter exibiram teores altos de Fe_(T) (máximo de 60%, aproximadamente) e de P (máximo de 0,18%, aproximadamente). Não houve relação direta da composição química das amostras de sinter com o tipo de *sinter feed* calcinado. Maiores proporções de partículas nucleantes conferiram à amostra de sinter os maiores valores de densidade aparente (em média, 4,8g/cm³), maiores volumes de poros e de microporos que conduziram a mais alta área superficial específica (média de 1,4m²/g) dentre as demais amostras de sinter. Com isso, presumiu-se que a calcinação da goethita, concentrada nas amostras de *sinter feed* ricas em partículas nucleantes, tenha influenciado as propriedades físicas do produto sinterizado. Em comparação às amostras calcinadas de *sinter feed*, verificou-se que as amostras de sinter tiveram valores mais baixos de densidade aparente, de volume de poros e de microporos. Os dois últimos aspectos associaram-se com os fenômenos de sinterização que eliminam os poros do material. Por outro lado, o tamanho característico de microporos das amostras de sinter foram os mais altos (mínimo de 49Å para a condição com 70% de partículas aderentes) dentre os de outras amostras estudadas. A composição mineralógica das amostras de sinter contemplou os ferritos de cálcio, a hematita, os silicatos de cálcio e a ocorrência de magnetita foi desprezível. Resultados de microanálises por EDS mostraram que o P estava localizado nos silicatos de cálcio, e os de microscopia ótica indicaram as amostras de sinter com 70% de partículas aderentes como as mais porosas (38%, percentagem em volume). A amostra de sinter com 55% de partículas aderentes

mostrou hematita e ferritos de cálcio com os valores mais altos de microdureza (977HV e 605HV, respectivamente) dentre as demais amostras de sinter, indicando o maior valor de resistência mecânica a frio/microtumbler (98%).

Em geral, concluiu-se que o uso da amostra de minério de ferro goethítico na condição de *sinter feed* calcinado demandará cautela da siderurgia. Isso porque foram verificados comportamentos distintos, segundo a razão entre partículas nucleantes e aderentes no *sinter feed*.

Maiores proporções de partículas nucleantes (-3,36mm +1,182mm) realçarão a reatividade que já característica do minério de ferro poroso, devido a maior presença de goethita nesse tipo de partícula. Com isso, para parâmetros de processo, tais como a permeabilidade do leito e o rendimento terão melhorias diante de, respectivamente, facilidade de granulação e da maior densificação do bolo de sinter. Em contrapartida, as reações de sinterização serão mais rápidas, proporcionando maior formação de escória que, em função de suas características físicas, poderão ter efeitos variados nas propriedades metalúrgicas do sinter.

Já na consideração da maior presença de partículas aderentes (-0,209mm), o teor de ferro total do sinter será elevado e as propriedades a altas temperaturas (redutibilidade e amolecimento e fusão) desse aglomerado serão beneficiadas diante da presença de microporos mais largos.

Independente da situação em análise, caso a qualidade química do sinter seja o principal critério a ser atendido, o teor de fósforo da amostra de minério de ferro é muito alto, inviabilizando o seu uso na mistura a sinterizar para produzir um sinter com teor máximo de P da ordem de 0,064%.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALKAÇ, D. (2007). *Modification of magnetic properties of siderite by thermal treatment*. Thesis, Middle East Technical University, Turkey: Middle East Technical University, (127 p.).
2. ALKAÇ, D. and ATALAY, Ü. (2008). “Kinetics of thermal decomposition of Hekimhan–Deveci siderite ore samples”. *International Journal of Mineral Processing* 87: 120–128.
3. BARAZANI, B. (2011). *Investigações sobre a sinterização de sílica vítrea por plasma pulsado*. Dissertação de mestrado, USP, São Paulo/SP: USP, (98 p.).
4. BATISTA, R. M. (2010). *Efeitos da adição de NiO na densificação, na microestrutura e na condutividade elétrica da zircônia totalmente estabilizada com ítria*. Dissertação de mestrado, USP, São Paulo/SP: USP, (126 p.).
5. BHAGAT, R. P., CHATTORAJ, U. S. and SIL, S. K. (2006). “Porosity of sinter and its relation with the sintering indices”. *ISIJ International* 46, n. 11: 1728–1730.
6. BRISTOW, N. J. and LOO, C. E. (1992). “Sintering Properties of Iron Ore Mixes Containing Titanium”. *ISIJ International* 32, n. 7: 819–828.
7. BRITO, F. I. G., MEDEIROS, K. F. and LOURENÇO, J. M. (2007). “Um estudo teórico sobre a sinterização na Metalurgia do Pó”. *Holos* 3, n. 23: 204 - 211.
8. BURCHART-KOROL, D., KOROL, J. and FRANCIK, P. (2012). “Application of the new mixing and granulation technology of raw materials for iron ore sintering process”. *Metalurgija* 51, n. 2: 187-190.
9. CALICCHIO, L. (2009). *Efeito de "Shot Peening" sobre a nitretação de peças de ferro produzidas por Metalurgia do Pó*. Dissertação de mestrado, IPEN, USP, São Paulo/SP: USP, (107 p.).
10. CARVALHO, R. L. N. (2012). *As novas fronteiras da exploração mineral: os desafios na comercialização de minérios antes tratados como estéréis*. Dissertação de mestrado, UFMG, Belo Horizonte/MG: UFMG, (131 p.).
11. CARVALHO, W. N. (2010). *Considerações sobre a Usina II da Samarco Mineração S/A*. Monografia, DEMIN, UFOP, Ouro Preto: UFOP, (101 p.).
12. CASTRO, J. A. (2012). “Modeling sintering process of iron ore”. In: *Sintering – Methods and Products*, por V. SHATOKHA, 23 - 46 (326p.). Rijeka: InTech.
13. CHOUDHARY, M. K., BHATTACHARJEE, D., BANNERJEE, P. S. and LAHIRI, A. K. (2008). “Effect of variation of alumina on development of phases during iron ore sintering”. *ISIJ International* 48, n. 12: 1804–1806.

14. CLOUT, J.M.F. and MANUEL, J.R.. (2003). “Fundamental investigations of differences in bonding mechanisms in iron ore sinter formed from magnetite concentrates and hematite ores”. *Powder Technology*, 130 ed.: 393– 399.
15. COELHO, M. L. R. (2012). *Estudo da influência do teor de TiB₂, obtido pela reação in situ de B₄C e TiC, nas propriedades mecânicas de cerâmicas a base de B₄C*. Dissertação de mestrado, IPEN, USP, São Paulo/SP: USP, (103 p.).
16. CONDON, J. B. (2006). *Surface area and Porosity Determinations by Physisorption - Measurements and Theory*. First edition. Amsterdam: Elsevier, (297 p.).
17. COSTA, G. M., NOVACK, K. M., ELIAS, M. M. and CUNHA, C. R. F. (2013). “Quantification of moisture contents in iron and manganese ores”. *ISIJ International* 53, n. 10: 1732–1738 .
18. DA COSTA, E., COHEUR, J. P., VANDERHEYDEN, B. and MUNNIX, R. (1995). “Slag formation in the adhering layer of granules and its reaction with nuclei iron ore sintering”. *ISIJ International* 35, n. 2: 138 - 147.
19. DAWSON, P. R., OSTWALD, J. and HAYES, K. M. (1985). “Influence of alumina on development of complex calcium ferrites in iron ore sinters”. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C – Mineral processing and Extractive metallurgy* 94: C71-C78.
20. DEBRINCAT, D., LOO, C. E. and HUTCHENS, M. F. (2004). “Effect of Iron Ore Particle Assimilation on Sinter Structure”. *ISIJ International*, 8 ed.: 1308–1317.
21. FONSECA, M. C. (2004). *Influência da Distribuição Granulométrica do Pellet Feed no Processo de Aglomeração e na Qualidade da Pelota de Minério de Ferro para Redução Direta*. Dissertação de Mestrado, UFOP, Ouro Preto/MG: REDEMAT – Rede Temática em Engenharia de Materiais – UFOP – UEMG – CETEC, (142 p.).
22. FURUKAVA, M. (2007). *Sinterização de aço inoxidável reforçado com partículas nanométricas dispersas de carbeto de nióbio – NbC*. Tese de doutorado, UFRN, Natal/RN: UFRN, (163 p.).
23. GARCIA, L. R. A. (2004). *Caracterização mineralógica dos minérios de Magnesita do conjunto mineiro Pedra Preta-Jatobá-Pomba (Serra das Éguas, Brumado, BA)*. Tese de doutorado, UFMG, 45 - 46 (171 p.).
24. GOMES, M. (2009). *Caracterização do rejeito de minério de ferro da mina de Córrego do Feijão*. Dissertação de Mestrado, DEMIN, UFOP, Ouro Preto/MG: UFOP, (81 p.).
25. HENRIQUES, A. B. (2012). *Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: hematita, goethita e magnetita*. Tese de doutorado, UFMG, Belo Horizonte/MG: UFMG, (223 p.).

26. HIGUCHI, K. and HEEREMA, R. H. (2005). "Influence of artificially induced porosity on strength and reduction behaviour of hematite compacts". *ISIJ International* 45, n. 4: 574-581.
27. HONORATO, E. P. (2005). *Adequação granulométrica das matérias-primas e do sistema de segregação contínua (I.S.F), para melhorias na produtividade e qualidade do sinter para os altos-fornos*. Dissertação de mestrado, UFMG, UFMG, Belo Horizonte/MG: UFMG, (126 p.).
28. HSIEH, L. (2005). "Effect of raw material composition on the sintering process". *ISIJ International* 45, n. 4: 551-559.
29. HSIEH, L. and WHITEMAN, J. A. (1993). "Effect of raw material composition on the mineral phases in lime-fluxed iron ore sinter". *ISIJ International* 33, n. 4: 462-473.
30. HSIEH, L. and WHITEMAN, J. A. (1989). "Sintering conditions for simulating the formation mineral phases in industrial iron ore sinter". *ISIJ International* 29, n. 1: 24-32.
31. INAZUMI, T. (1975). *Applied mineralogical studies on self-fluxing sinter of iron ore*. Thesis, Tokyo University, Nippon Steel Corporation, Tokyo: Tokyo University, (312 p.).
32. JANUZZI, A. (2008). *Análise da aglomeração a frio no processo HPS (Hybrid Pelletized Sinter) com ênfase nas matérias-primas envolvidas*. Dissertação de mestrado, UFMG, Belo Horizonte/MG: UFMG, (145 p.).
33. JOKANOVIC, V. et al. (2008). "Kinetics and sintering mechanisms of hydrothermally obtained hydroxyapatite". *Materials Chemistry and Physics* 111: 180–185.
34. KALENGA, M.K. and GARBERS-CRAIG, A.M. (2010). "Investigation into how the magnesia, silica, and alumina contents of iron ore sinter influence its mineralogy and properties". *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 110: 447 - 456.
35. KANG, SUK-JOONG L. (2005). *SINTERING - Densification, Grain Growth & Microstructure*. Oxford: Elsevier Butterworth - Heinemann, (265 p.).
36. KAPUR, P.C. and RUNKANA, V. (2003). "Balling and granulation kinetics revisited". *International Journal Mineral Processing* 72: 417–427.
37. KASAI, E., SAKANO, Y., KAWAGUCHI, T. and NAKAMURA, T. (2000). "Influence of properties of fluxing materials on the flow of melt formed in the sintering process". *ISIJ International* 40, n. 9: 857–862.
38. KASAI, E. and SAITO, F. (1996). "Differential thermal analysis of assimilation and melt-formation phenomena in the sintering process of iron ore". *ISIJ International* 36, n. 8: 1109 - 1111.

39. LEONEL, C. M. L. (2011). *Estudo do processo de calcinação como operação unitária adicional na pelotização de minérios de ferro com altos valores de PPC*. Tese de doutorado, UFMG, UFMG, Belo Horizonte/MG: UFMG, (257 p.).
40. LIMA, R. M. F. (1997). *Adsorção de amido e amina na superfície da hematita e do quartzo e sua influência na flotação*. Tese de doutorado, UFMG, Belo Horizonte/MG: UFMG, 41-42 (238 p.).
41. LIU, H., CHEN, T., CHANG, J., ZOU, X. and FROST, R. (2013A). “The effect of hydroxyl groups and surface area of hematite derived from annealing goethite for phosphate removal”. *Journal of Colloid and Interface Science* 398: 88 – 94.
42. LIU, H., CHEN, T., XIE, Q., ZOU, X., QING, C. and FROST, R. (2012). “Kinetic study of goethite dehydration and the effect of aluminium substitution on the dehydrate”. *Thermochimica Acta*, n. 545: 20– 25.
43. LIU, H., CHEN, T., ZOU, X., QING, C. and FROST, R. (2013B). “Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties”. *Thermochimica Acta* 568: 115– 121.
44. LOBÃO, L. R. L. (2012). *Análise do FeO do sinter através de monitoramento termográfico da frente de queima do processo de sinterização*. Dissertação de mestrado, IFES, Vitória/ES: Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, (120 p.).
45. LOO, C. E., WITCHARD, D. and PENNY, G. C. (1994). “Improving sintering performance of ore blend containing pisolitic ore”. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C - Mineral processing and Extractive metallurgy* 103: C135-C146.
46. LOO, C. E. and PENNY, G. C. (1998). “Granulation behavior of iron ore blends containing coarse porous ore”. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C, Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, n. 107: C111 - C122.
47. LOO, C. E. and BRISTOW, N. J. (1994). “Mechanism of low-temperature reduction degradation of iron ore sinters”. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C - Mineral processing and Extractive metallurgy* 103: C126-C134.
48. LOO, C. E. and LEUNG, W. (2003). “Factors influencing the bonding phase structure of iron ore sinters”. *ISIJ International* 43, n. 9: 1393 – 1402 .
49. LOVEL, R. R., VINING, K. R. and DELL’AMICO, M. (2009). “The influence of the fuel reactivity on iron ore sintering”. *ISIJ International* 49, n. 2: 195-202.
50. LU, L., HOLMES, R. J. and MANUEL, J. R. (2007). “Effects of alumina on sintering performance of iron ore”. *ISIJ International* 47, n. 3: 349-358.
51. LV, X., BAI, C., DENG, Q., HUANG, X. and QIU, G. (2011). “Behavior of liquid phase formation during iron ores sintering”. *ISIJ International* 51, n. 5: 722–727.

52. MACHIDA, S. et al. (2009). "Optimization of Coke Breeze Segregation in Sintering Bed under High Pisolite Ore Ratio". *ISIJ International* 49, n. 5: 667–675.
53. MAEDA, T., NISHIOKA, K., NAKASHIMA, K. and SHIMIZU, M. (2004). "Formation rate of calcium ferrite melt focusing on SiO₂ and Al₂O₃ component". *ISIJ International* 44, n. 12: 2046–2051.
54. MAGALHÃES, M. S. (2003). *Minérios de ferro e sinteres industriais: mineralogia, microestruturas, química geral, comportamento magnético e controle de qualidade*. Tese de doutorado, UFMG, Belo Horizonte/MG: UFMG, (355 p.).
55. MAGALHÃES, M. S., BRANDÃO, P. R. G. and TAVARES, R. P. (2007). "Types of goethite from Quadrilátero Ferrífero's iron ores and their implications in the sintering process". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy: IMM Transactions Section C (UFMG)* 116: 54 - 64.
56. MAPA, P. S. (2006). *Rota de processo para o underflow da deslamagem de minério de ferro do concentrador da Samarco Mineração S. A.* Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte: UFMG, (190 p.).
57. MATSUMURA, M., YAMAGUCHI, Y., HARA, M., KAMIJO, C., KAWAGUCHI, T. and NAKAGAWA, Y. (2013). "Improvement of sinter productivity by adding return fine on raw materials after granulation stage". *ISIJ International* 53, n. 1: 34-40.
58. McCANN, G., STREZOV, V., LUCAS, J. A., EVANS, T. and STREZOV, L. (2004). "Iron ore characterisation during high temperature thermal processing". *Dev. Chem. Eng. Processing* 12, n. 3/4: 1 – 14.
59. MOLISANI, A. L. (2009). *Sinterização e caracterização de propriedades mecânicas de cerâmicas de nitreto de alumínio*. Tese de doutorado, USP, São Paulo/SP: USP, (215 p.).
60. NAKANO, M. and OKAZAKI, J. (2011). "Ideal behavior of sinter block densification and relation thereof to yield and strength in iron ore sintering". *ISIJ International* 51, n. 9: 1418–1424.
61. NAMPI, P., GHOSH, S. and WARRIER, K. (2011). "Calcination and associated structural modifications in boehmite and their influence on high temperature densification of alumina". *Ceramics International* 37: 3329 – 3334.
62. NAONO, H., NAKAI, K., SUEYOSHI, T. and YAGI, H. (1987). "Porous texture in hematite derived from goethite: mechanism of thermal decomposition of goethite". *Journal of Colloid and Interface Science* 120, n. 2: 439 – 450.
63. NEVES, M. D. M. (2005). *Sinterização de misturas de pós de ligas de ferro para aplicações automotivas*. Tese de doutorado, IPEN, USP, São Paulo/SP: USP, (131 p.).

64. NYEMBWE, M. (2011). "Study of sinter reactions when fine ore is replaced with coarse ore, using an infrared furnace and sinter pot tests". Thesis, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Pretoria, Pretoria, (137 p.).
65. OKAZAKI, J., HIGUCHI, K., HOSOTANI, Y. and SHINAGAWA, K. (2003). "Influence of iron ore characteristics on penetrating behavior of melt into ore layer". *ISIJ International*: 1384 - 1392.
66. OYAMA, N., HIGUCHI, T., MACHIDA, S., SATO, H. and TAKEDA, K. (2009). "Effect of high-phosphorous iron ore distribution in quasi particle on melt-fluidity and sinter bed permeability during sintering". *ISIJ International* 49, n. 5: 650-658.
67. PADULA, V. P. (2009). *Caracterização tecnológica de um sinter feed hematítico contendo diferentes proporções e tipos de sílica nas frações aderentes, intermediárias e nucleantes*. Dissertação de mestrado, DEMIN, UFOP, Ouro Preto/MG: UFOP, (92 p.).
68. ROCHA, J. M. P. (1997). *Caracterização mineralógica de minérios goethíticos-limoníticos da mina de Alegria, M.G.* Dissertação de mestrado, UFMG, Belo Horizonte/MG: UFMG, 33-61 (263 p.).
69. ROCHA, J. M. P. (2008). *Definição da tipologia e caracterização mineralógica e microestrutural dos itabiritos anfibolíticos das minas de Alegria da Samarco Mineração S.A. – Minas Gerais*. Tese de doutorado, UFMG, Belo Horizonte/MG: UFMG, (460 p.).
70. SAKAMOTO, N., NODA, H., KAWATA, H., ICHIKAWA, K. and SATO, H. (1997). "A Commercial Production Test of Iron Ore Sinter Using High Amounts of Pisolites Ores and Quality Evaluation of the Sinter Products". *ISIJ International* 37, n. 11: 1066-1071.
71. SANTOS, W. K. (2009). *Rotas de processo para concentração de minérios itabiríticos e hematíticos da Mina de Fábrica*. Dissertação de Mestrado, UFMG, Belo Horizonte/MG: UFMG, (170 p.).
72. SCALERA, F., GERVASO, F., SANOSH, K.P., SANNINO, A. and LICCIULLI, A. (2012). "Influence of the calcination temperature on morphological and mechanical properties of highly porous hydroxyapatite scaffolds". *Ceramics International*, <http://dx.doi.org/10.1016/>.
73. SCARLETT, N. V. Y., POWNCEBY, M. I., MADSEN, I. C. and CHRISTENSEN, A. N. (2004). "Reaction sequences in the formation of silico-ferrites of calcium and aluminum iron ore sinter". *Metallurgical and Materials Transactions B* 35B: 929-936.
74. SCHWERTMANN, U. and CORNEL, R. M. (1991). "Preparation and characterization". In: *Iron oxides in the laboratory*, por U. SCHWERTMANN e R. M. CORNEL, 137. Weinheim: VCH.

75. SENEGAČNIK, A., OMAN, J. and ŠIROK, B. (2007). “Analysis of calcination parameters and the temperature profile in an annular shaft kiln. Part 1: Theoretical survey”. *Applied Thermal Engineering* 27: 1467–1472.
76. SILVA, M. S. S. (2008). “Informações particulares de um processo industrial típico de sinterização e das propriedades do sinter”. *Arquivo particular*. Ipatinga/MG, (50 p.).
77. SINHA, M. and RAMNA, R. V. (2009). “Effect of variation of alumina on the microhardness of iron ore sinter phases”. *ISIJ International* 49, n. 5: 719–721.
78. STARLING, A. R. A. R. (2012). *Avaliação de metodologias de simulação física do processo de sinterização*. Dissertação de mestrado, UFMG, Belo Horizonte/MG: UFMG, (152 p.).
79. STREZOV, V., EVANS, T. J., ZYMLA, V. and STREZOV, L. (2011). “Structural deterioration of iron ore particles during thermal processing.” *International Journal of Mineral Processing* 100: 27–32.
80. SUMÁRIO MINERAL BRASILEIRO. Acesso em 09 de Janeiro de 2014. “www.dnpm.gov.br.” *DNPM*. MME - Ministério de Minas e Energia. 2013. www.dnpm.gov.br.
81. TAKEHARA, L. C. (2004). *Caracterização geometalúrgica dos principais minérios de ferro brasileiros – fração sinter feed*. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre/RS: UFRGS, (421 p.).
82. TELLES, V. B. (2010). *Reciclagem de poeira de aciaria elétrica na sinterização de minério de ferro visando eliminação de zinco*. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica de Engenharia, USP, São Paulo - SP: USP, (104 p.).
83. TONELLO, K. P. S. (2009). *Compósitos à base de Al_2O_3 com adições de NbC e de MgO*. Dissertação de mestrado, IPEN, USP, São Paulo/SP: USP, (94 p.).
84. TONŽETIĆ, I. and DIPPENAAR, A. (2011). “An alternative to traditional iron-ore sinter phase classification”. *Minerals Engineering* 24: 1258–1263.
85. TORRES, C. S. (2009). *Estudo da moagem de alta energia e sinterização de metal duro WC- Ni*. Dissertação de mestrado, UFRGS, Porto Alegre/RS: UFRGS, (81 p.).
86. UMADEVI, T., BRAHMACHARYULU, A., ROY, A., MAHAPATRA, P., PRABHU, M. and RANJAN, M.. (2011). “Influence of Iron Ore Fines Feed Size on Microstructure, Productivity and Quality of Iron Ore Sinter”. *ISIJ International* 51, n. 6: 922–929.
87. VENKATARAMANA, R., KAPUR, P. C. and GUPTA, S. S. (2002). “Modelling of granulation by a two-stage auto-layering mechanism in continuous industrial drums”. *Chemical Engineering Science* 57: 1685 – 1693.

88. VENKATARAMANA, R., GUPTA, S. S. and KAPUR, P.C. (1999). “A combined model for granule size distribution and cold bed permeability in the wet stage of iron ore sintering process”. *International Journal of Mineral Processing* 57: 43–58.
89. VIEIRA, D. C. (2002). *Fabricação de elementos vítreos porosos para depósito de polímeros visando a obtenção de membranas com superfícies ativas*. Tese de doutorado, Interunidades em Engenharia e Ciência dos Materiais, USP, São Carlos - SP: USP, (166 p.).
90. WEBSTER, N. A. S., POWNCEBY, M. I., MADSEN, I. C. and KIMPTON, J. A. (2013). “Effect of oxygen partial pressure on the formation mechanisms of complex calcium ferrites”. *ISIJ International* 53, n. 5: 774–781.
91. WEISSENBORN, P. K., DUNN, J. G. and WARREN, L. J. (1994). “Quantitative thermogravimetric analysis of haematite, goethite and kaolinite in western australian iron ores”. *Thermochimica Acta*, Elsevier Science, (239 p.): 147-156.
92. WOLFF, A. P. (2009). *Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale*. Dissertação de mestrado, DEMIN, UFOP, Ouro Preto/MG: UFOP, (90 p.).
93. WU, Y., FANG, M., LAN, L., ZHANG, P., RAO, K.V. and BAO, Z. (2012). “Rapid and direct magnetization of goethite ore roasted by biomass fuel.” *Separation and Purification Technology* 94: 34–38.
94. YANG, L. X., WITCHARD, D. and YU, Z. N. (2000). “Introduction of pisolitic goethite ore into a chinese ore blend”. *ISIJ International* 40, n. 7: 647–653.
95. YANG, L. X. and LOO, C. E. (1997). “Structure of sinters formed from complex chinese iron ores”. *ISIJ International* 37, n. 5: 449 – 457.
96. YANG, L. X. and DAVIS, L. (1999). “Assimilation and mineral formation during sintering for blends containing magnetite concentrate and hematite/pisolite sintering fines”. *ISIJ International* 39, n. 3: 239-245.
97. YANG, Y-H. and STANDISH, N. (1991). “Fundamental mechanisms of pore formation in iron ore sinter and pellets”. *ISIJ International* 31, n. 5: 468-477.
98. YING, Zi-wei, JIANG, Mao-fa, and XU, Li-xian. (2006). “Effects of Mineral Composition and Microstructure on Crack Resistance of Sintered Ore.” *Journal of Iron and Steel Research International* 13, n. 4: 09-12.
99. ZHANG, F., AN, Sheng-li, LUO, Guo-ping and WANG, Yi-ci. (2012A). “Effect of basicity and alumina-silica ratio on formation of silico-ferrite of calcium and aluminum”. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 4 ed.: 1–5.
100. ZHANG, J., Xing-min GUO, and Xue-jun HUANG. (2012B). “Effects of temperature and atmosphere on sintering process of iron ores”. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 10 ed.: 01-06.

APÊNDICES

APÊNDICE I – Resultados de termogravimetria – Curvas TGA e DTG de faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico

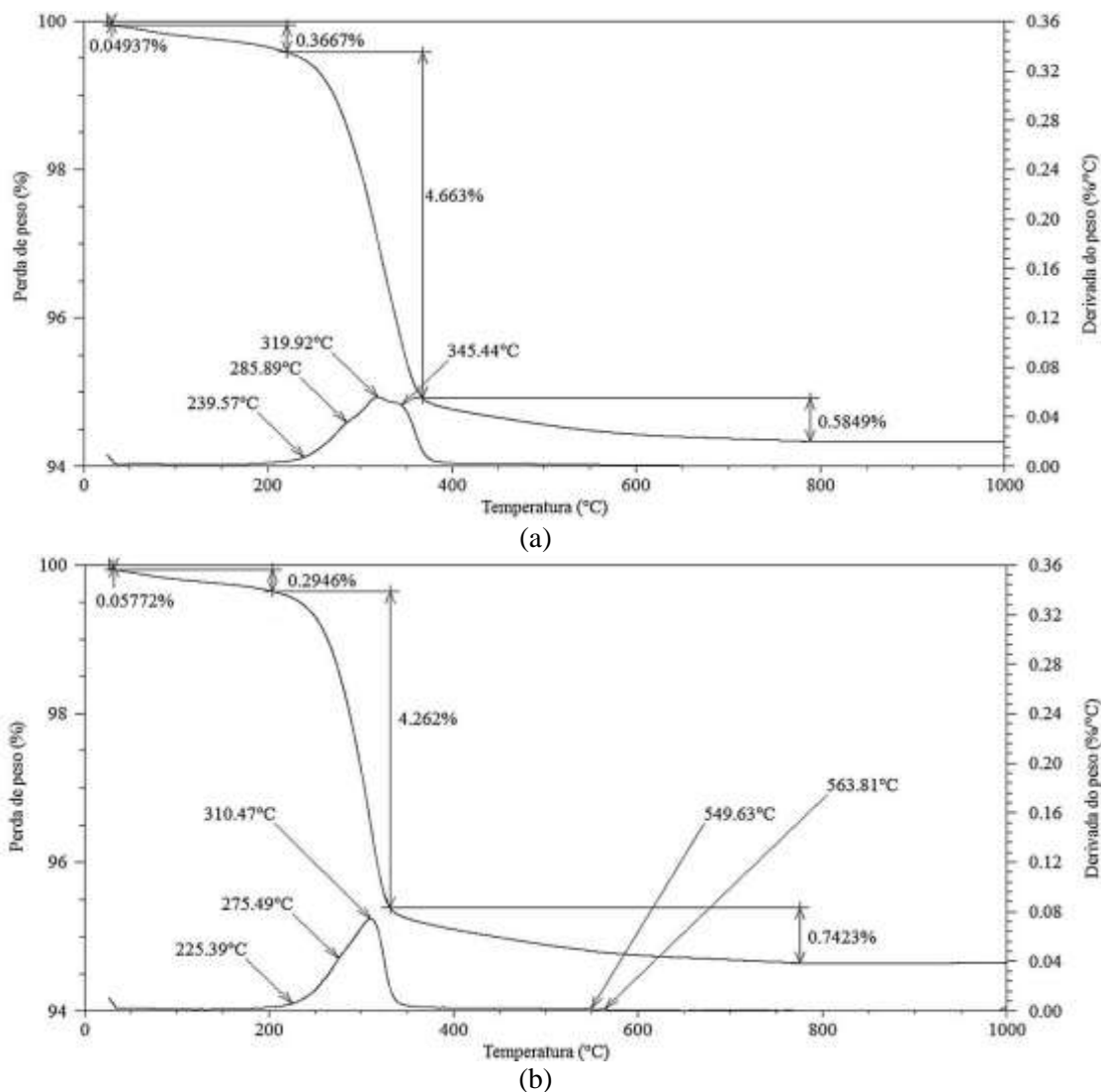
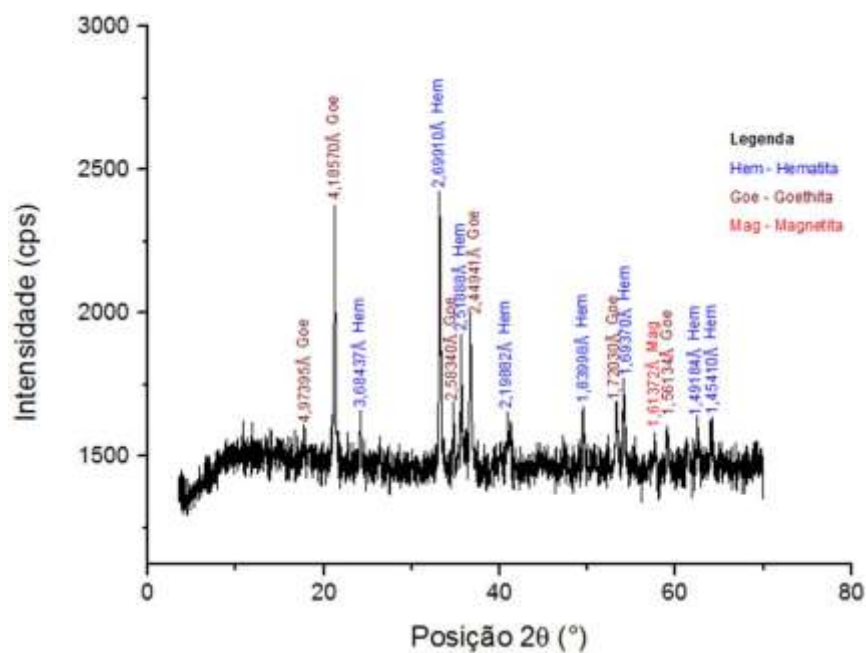
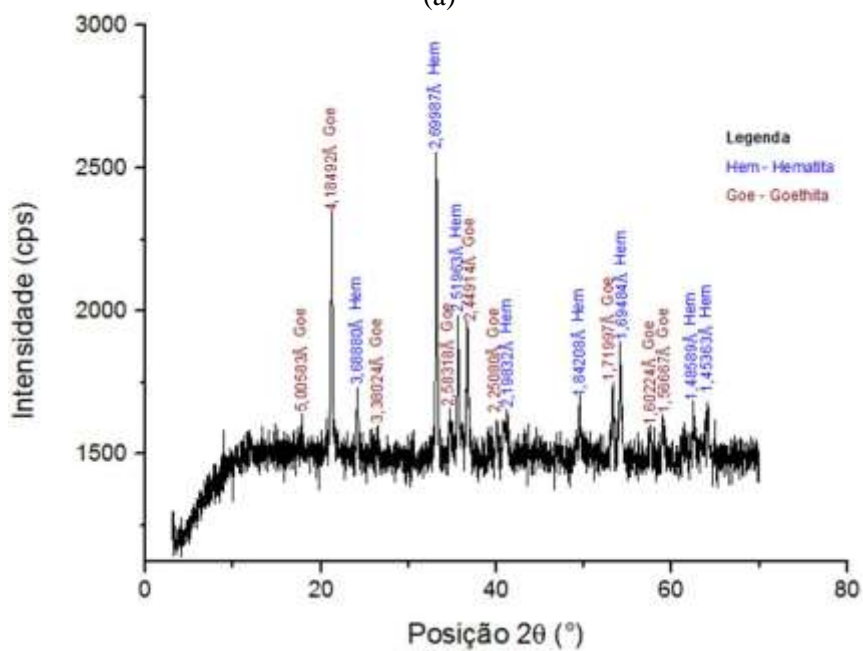


Figura AI.1 – Curvas TGA e DTG das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -1,67mm +1,182mm; (b) -0,15mm +0,105mm.

APÊNDICE II – Difratomogramas de raios X de faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico

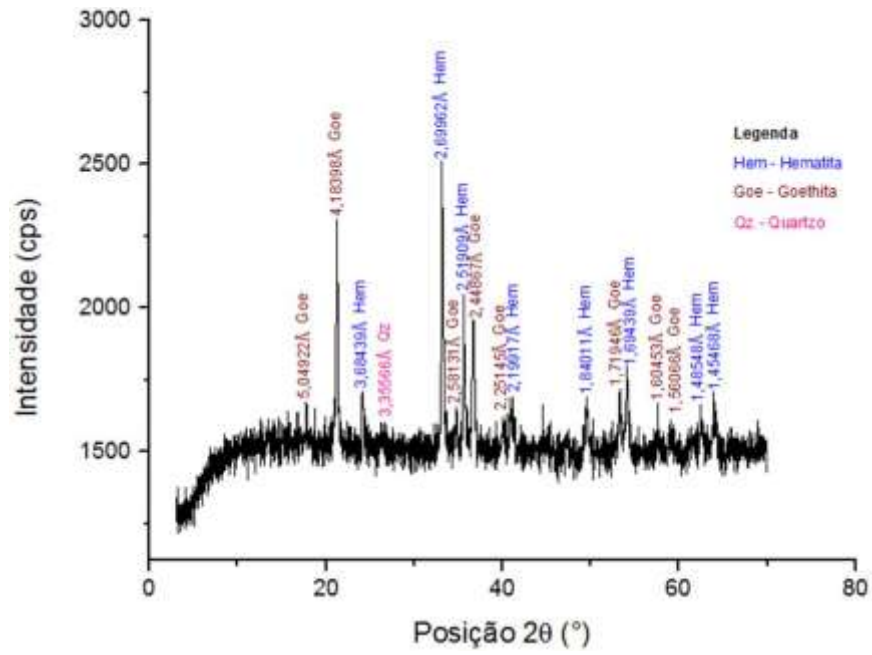


(a)

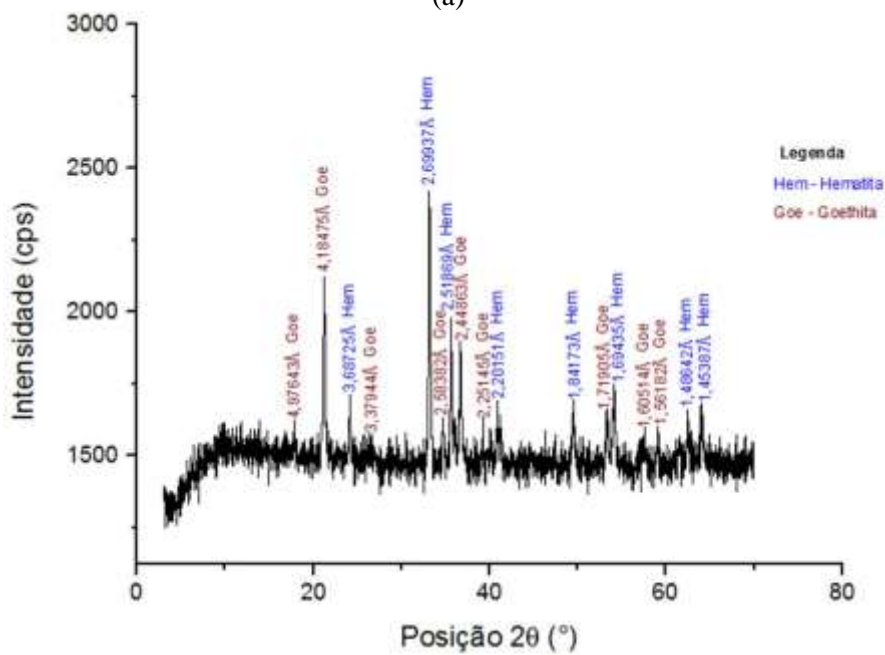


(b)

Figura AII.1 – Difratomogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) +3,36mm; (b) -3,36mm +2,36mm.

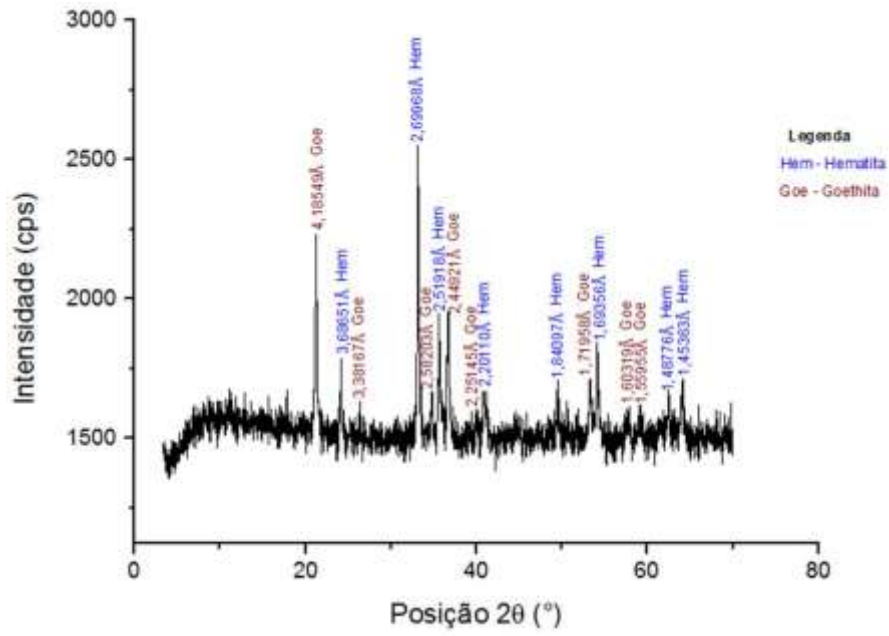


(a)

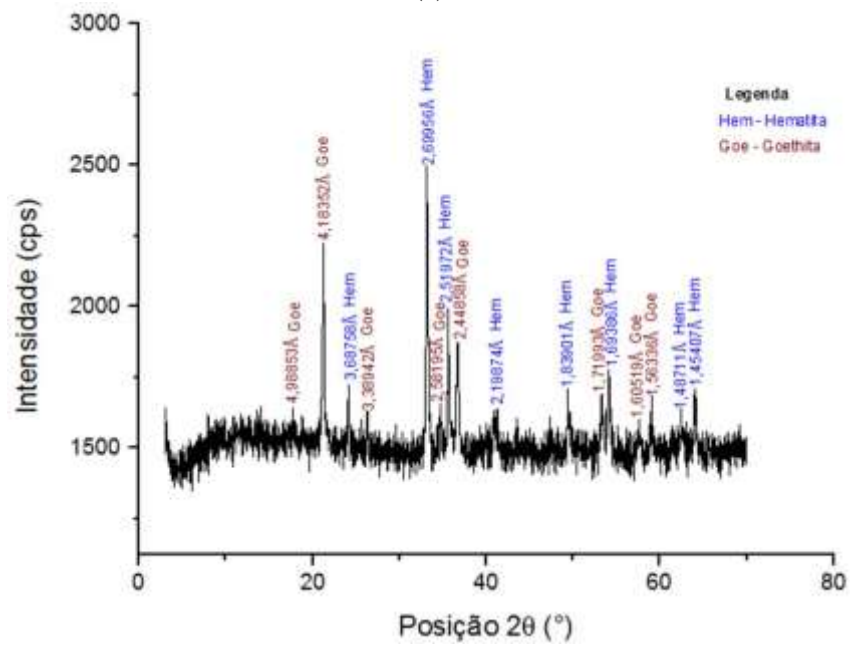


(b)

Figura AII.2 – Difrátogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -2,36mm +1,67mm; (b) -1,67mm +1,182mm.

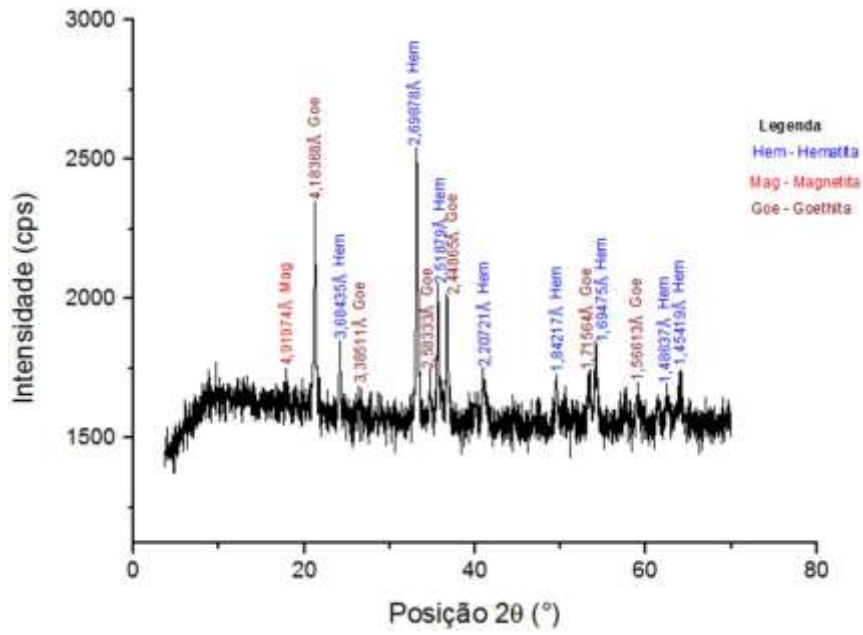


(a)

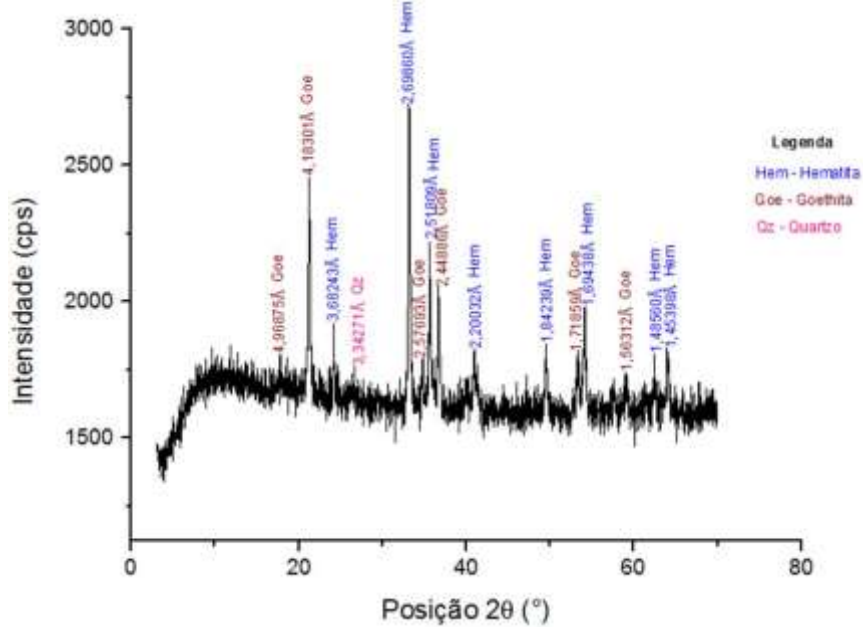


(b)

Figura AII.3 – Difractogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -1,182mm +0,836mm; (b) -0,836mm +0,590mm.

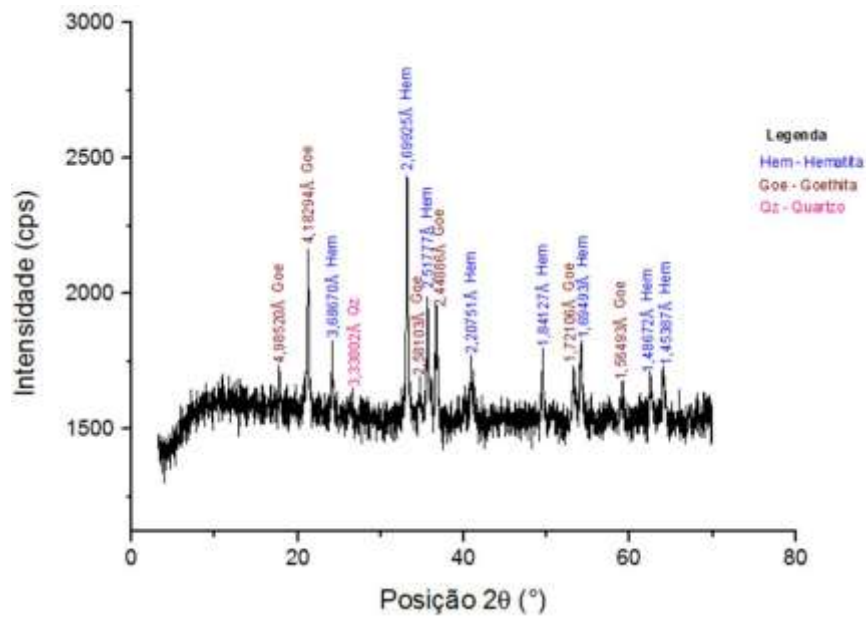


(a)

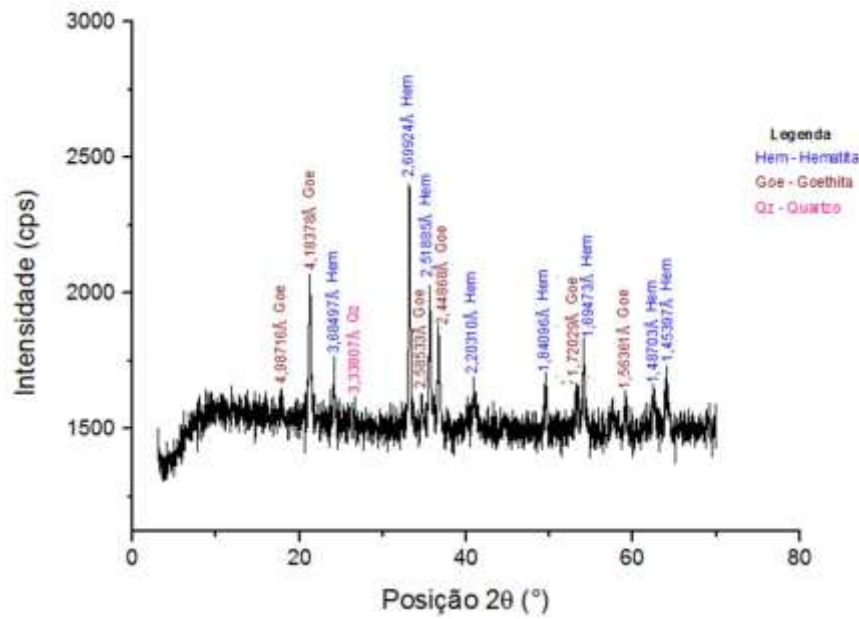


(b)

Figura AII.4 – Difractogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -0,59mm +0,418mm; (b) -0,418mm +0,296mm.

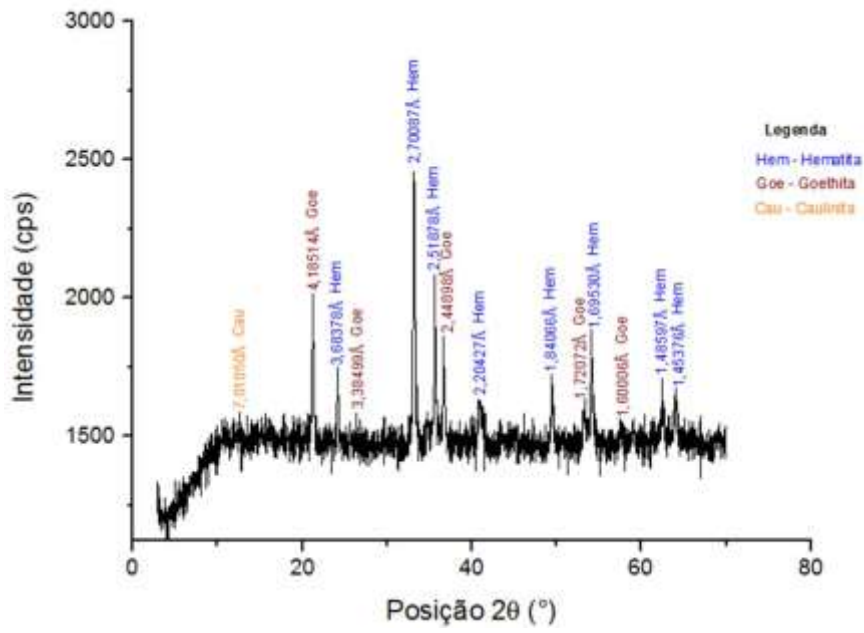


(a)

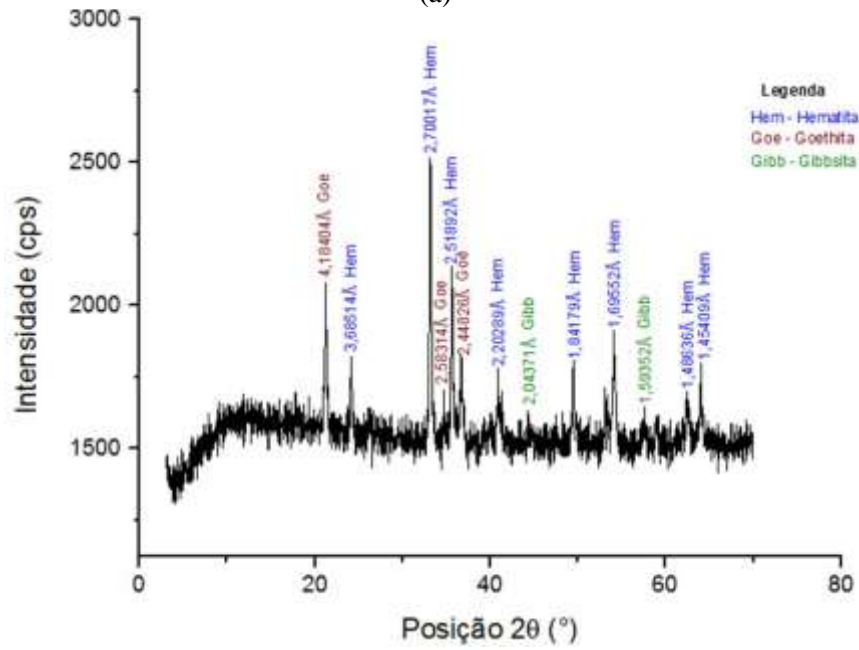


(b)

Figura AII.5 – Difractogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -0,296mm +0,209mm; (b) -0,209mm +0,148mm.

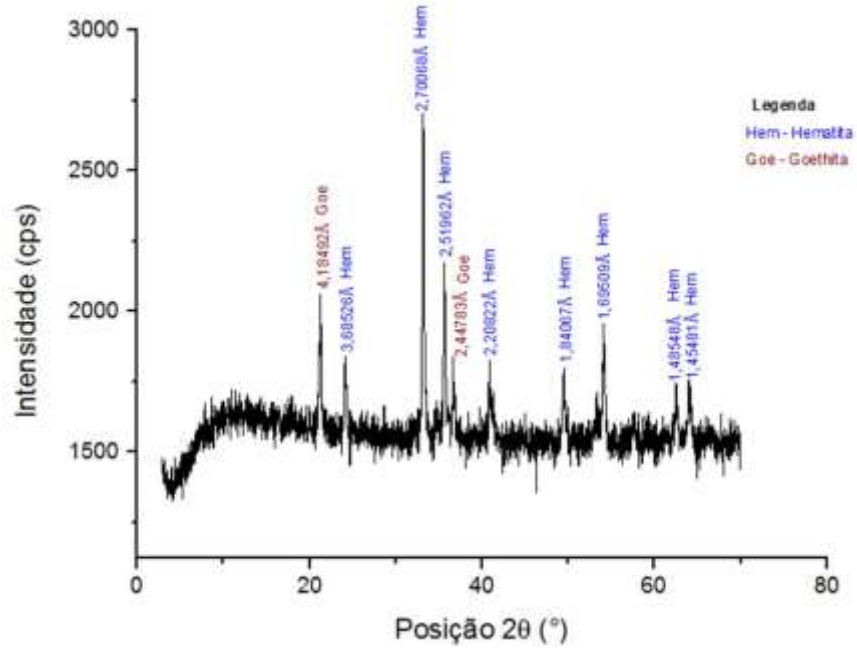


(a)

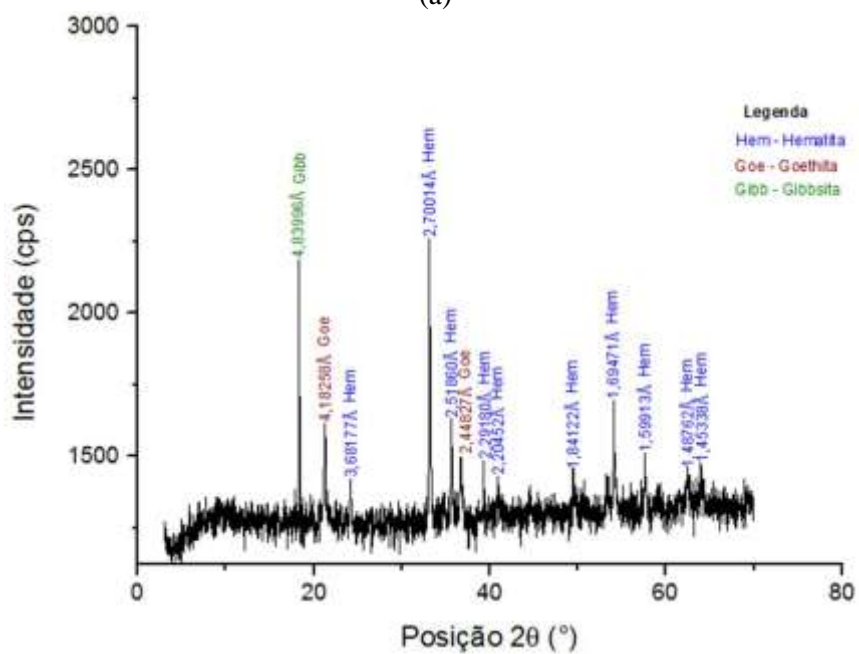


(b)

Figura AII.6 – Difratoigramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -0,148mm +0,105mm; (b) -0,105mm +0,074mm.



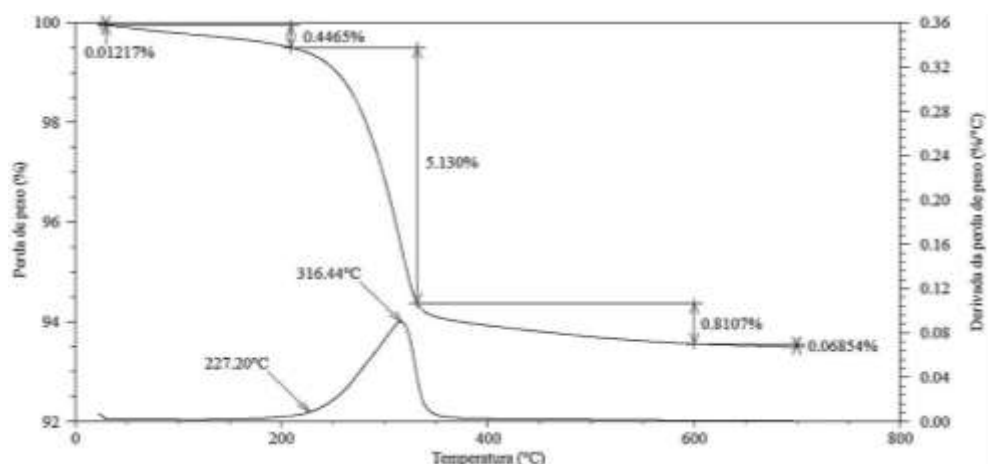
(a)



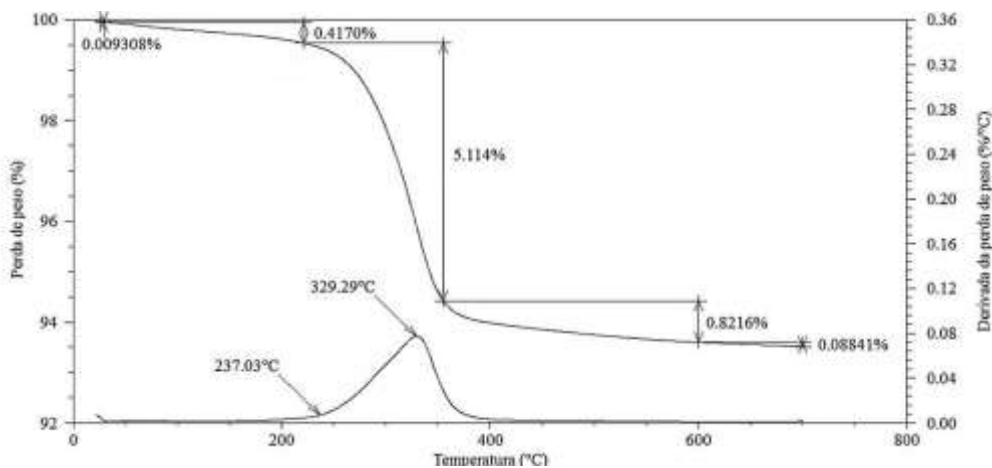
(b)

Figura AII.7 – Difratomogramas das faixas granulométricas da amostra de minério de ferro goethítico: (a) -0,074mm +0,053mm; (b) -0,053mm +0,037mm.

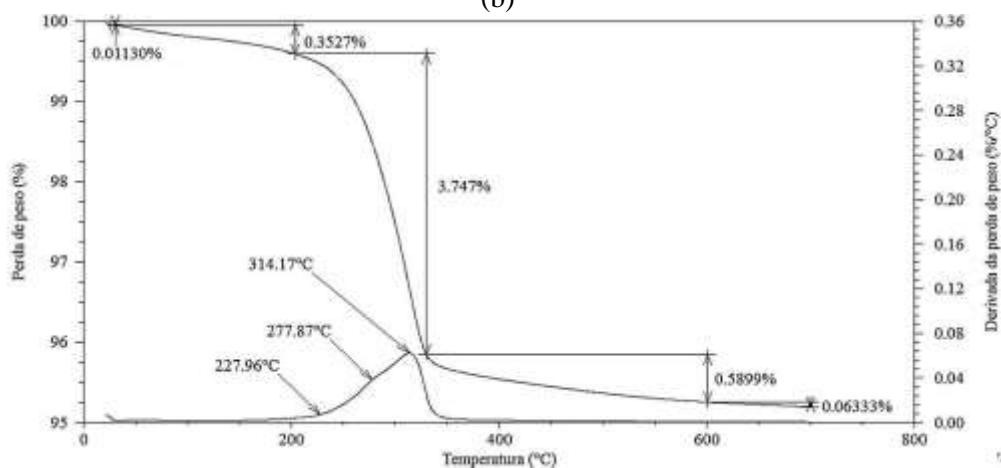
APÊNDICE III – Resultados de termogravimetria – Curvas TGA e DTG das faixas granulométricas da amostra natural de *sinter feed*



(a)



(b)



(c)

Figura AIII.1 – Curvas TGA e DTG das faixas granulométricas da amostra natural de *sinter feed*: (a) +1,182mm; (b) 1,182mm – 0,209mm; (c) -0,209mm.

APÊNDICE IV – Resultados dos ensaios difratometria de raios X –
Difratogramas das amostras de sínter

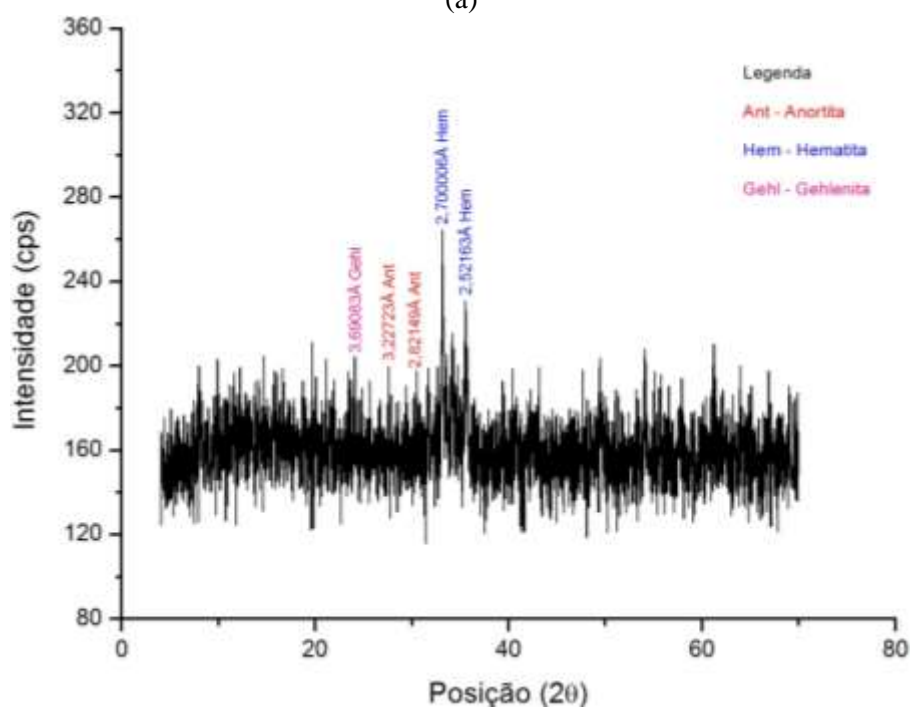
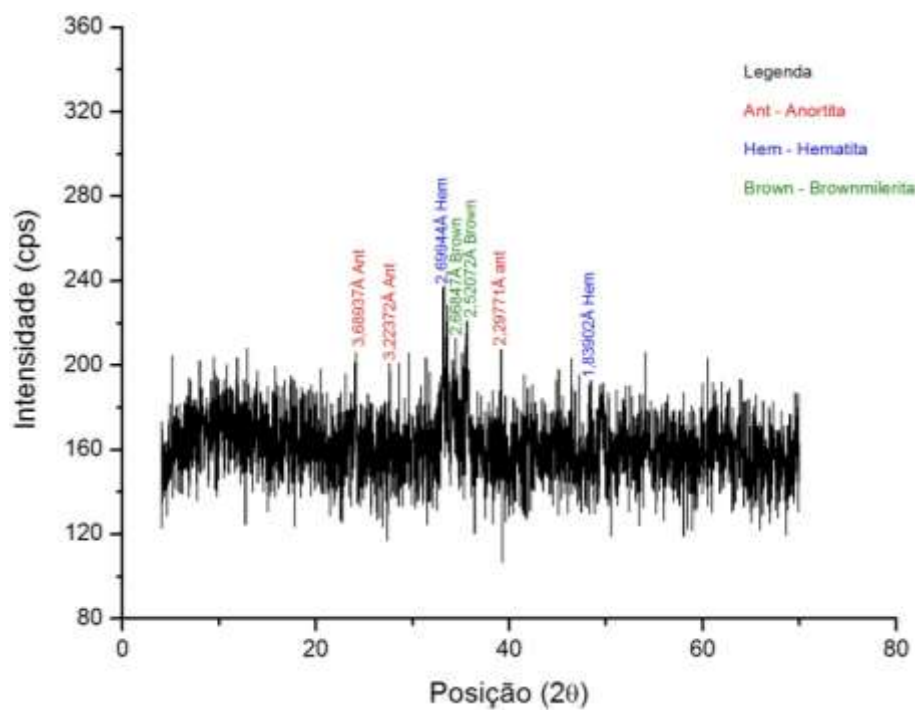


Figura AIV.1 – Difratogramas das amostras de sínter: (a) STG1; (b) STG2. *Nota:* esses difratogramas exibem baixa relação sinal/ruído e picos indefinidos, tornando imprecisos os resultados para fases minoritárias. Logo, devem ser assumidos como inferências.

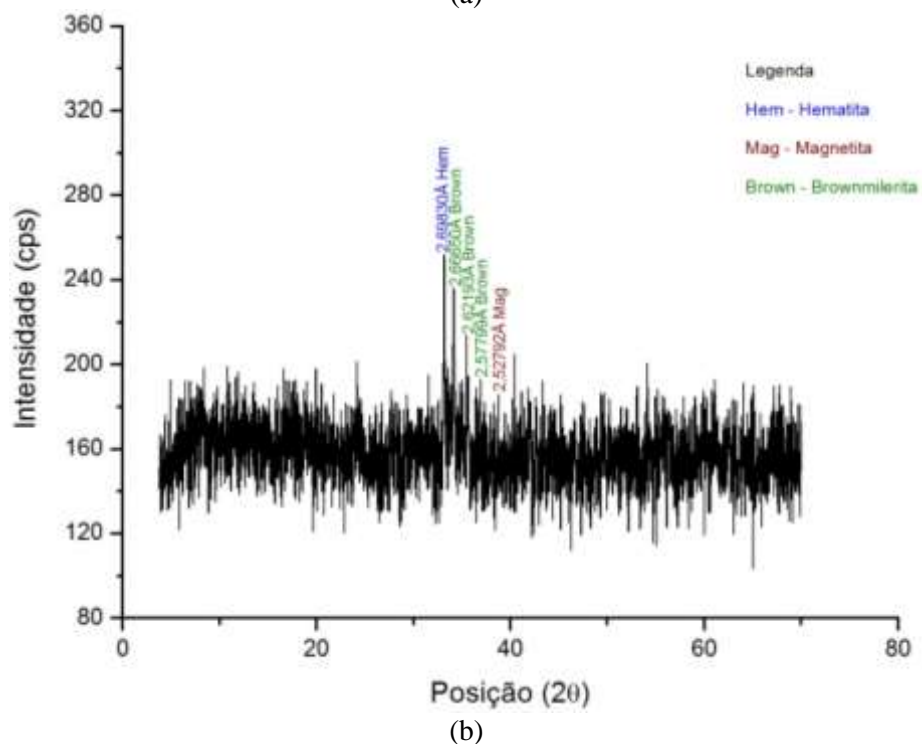
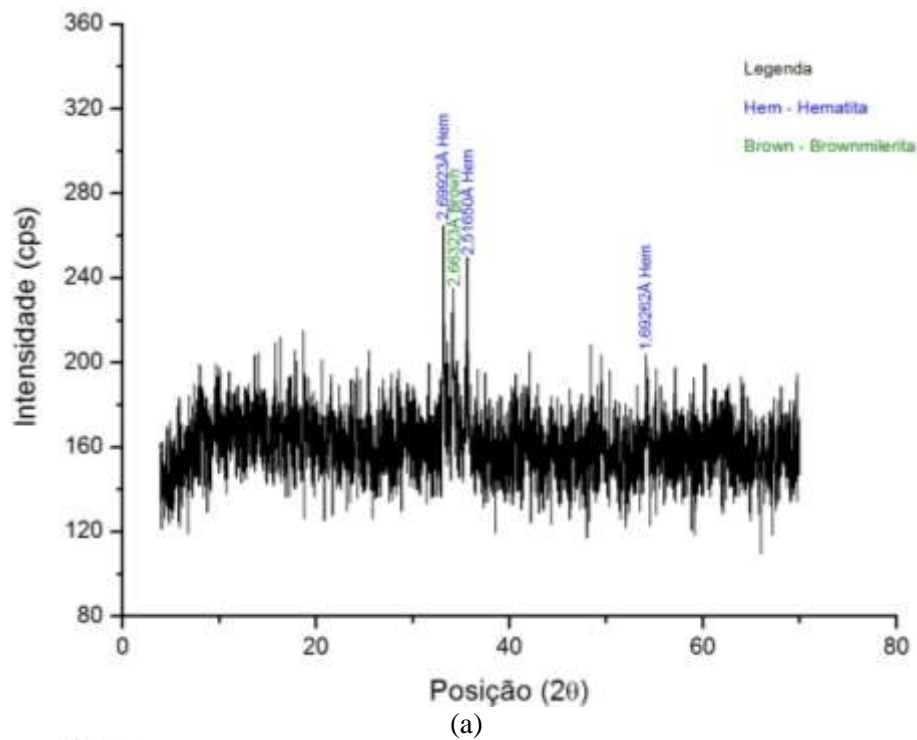


Figura AIV.2 – Difractogramas das amostras de sínter: (a) STG3; (b) STG4. *Nota:* esses difractogramas exibem baixa relação sinal/ruído e picos indefinidos, tornando imprecisos os resultados para fases minoritárias. Logo, devem ser assumidos como inferências.

ANEXOS

ANEXO I - Diagramas de equilíbrio das escórias formadas em sinter (Nyembwe, 2011)

Na Figura BI.1 é apresentado o diagrama ternário para o sistema $\text{CaO.SiO}_2.\text{Fe}_2\text{O}_3$, em se destacam as regiões das fases α e β , cujos pontos de fusão situam-se abaixo de 1300°C . Esses dois sólidos representam as composições das escórias formadas durante o processo de sinterização.

O sólido de composição β pode formar mais calcioferritas a partir da reação do CaO com o Fe_2O_3 . Essa reação tem velocidade maior que a estabelecida nas reações do CaO com a sílica (SiO_2) ou com a alumina (Al_2O_3). Além disso, a difusão nas calcioferritas é mais rápida para o Ca^{2+} , comparativamente ao Si^{4+} em temperaturas baixas ($\cong 900^\circ\text{C}$). Nesse aporte térmico, é mais provável a formação de calcioferritas como fase ligante principal do sinter.

O sólido de composição α é formado quando o teor de sílica na mistura a sinterizar está alto, sendo proveniente das reações entre o SiO_2 e o Fe_2O_3 , ou ainda do SiO_2 com o CaO . Para a primeira reação, o desenvolvimento é improvável em baixas temperaturas, enquanto que a taxa de formação de compostos do sistema CaO.SiO_2 é relativamente baixa.

Em sínteres industriais, é inevitável a presença de Fe^{2+} em pequenas quantidades quando a magnetita se forma. Devido à presença de Fe^{2+} , as regiões dos sólidos α e β se combinam numa única, estendendo-se para a região δ , como exibido na Figura BI.2. Consequentemente, limita-se a formação de calcioferritas como fase ligante, sendo o produto final constituído por silicatos de cálcio e óxidos de ferro. A magnetita pode ser o óxido de ferro majoritário nesse contexto, caso condições redutoras sejam mantidas durante o resfriamento.

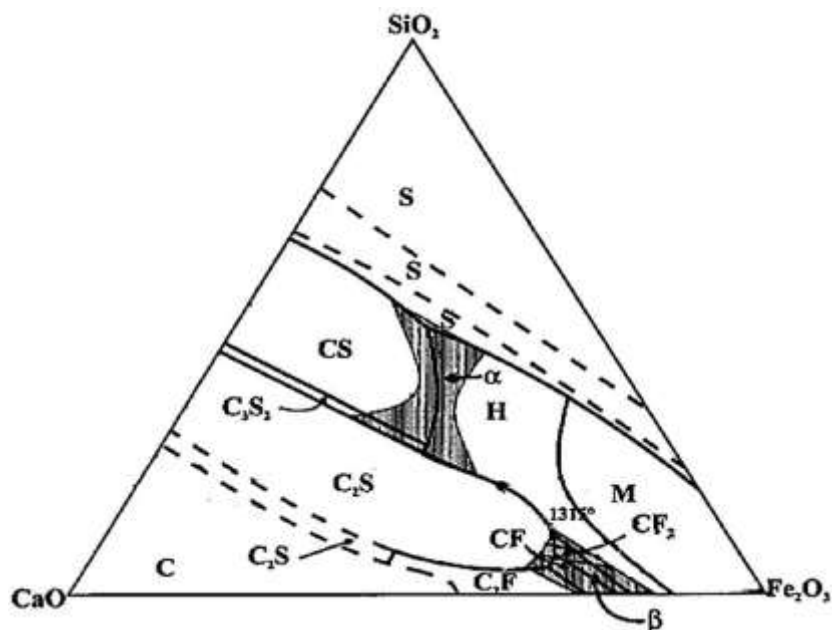


Figura BI.1 – Diagrama ternário do sistema $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ao ar, destacando as regiões de formação dos sólidos α e β abaixo de 1300°C (Nyembwe, 2011). *Nota:* C – CaO, S – SiO_2 , H - hematita e M – Fe_3O_4 .

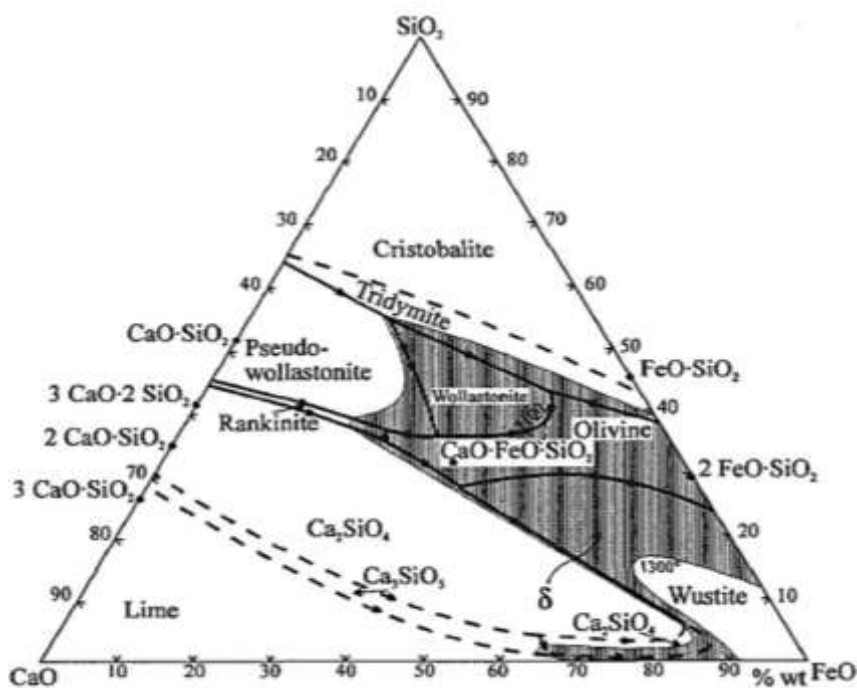


Figura BI.2 – Diagrama ternário do sistema $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{FeO}$ em $P_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ atm, destacando-se a região de formação do sólido δ abaixo de 1300°C (Nyembwe, 2011).