

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de mestrado

**ESTUDO COMPARATIVO DA FORMAÇÃO DA MICROESTRUTURA EM
AGLOMERADOS PRODUZIDOS COM MINÉRIO HEMATÍTICO, GOETHÍTICO E
MAGNETÍTICO**

Autor: Alei Leite Alcantara Domingues
Orientador: Dr. Paulo Roberto Gomes Brandão

Fevereiro/2016

Alei Leite Alcantara Domingues

Estudo comparativo da formação da microestrutura em aglomerados produzidos com minérios hematítico, goethítico e magnetítico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito obrigatório para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Gomes Brandão

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

DEDICATÓRIA

Para Dani e Rodrigo.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

Prof. Paulo Brandão, um grande professor, um renomado cientista, um excelente orientador e um ótimo amigo. Foi um privilégio poder ter realizado esse trabalho sob os auspícios de sua sabedoria;

À Vale S.A, que por meio do Centro de Tecnologia de Ferrosos (CTF), tornou possível a realização dos ensaios desse trabalho;

Aloísio Borges, pela autorização e pelo apoio;

Valdirene Resende, pela parceria, paciência e tempo para discussões;

Maria Beatriz, pela inspiração e pelos ensinamentos;

Delciane Porfiro, pelas discussões e apoio na preparação das amostras;

Aos colegas Márcio Ricardo, Etevani Andrade, Ana Calazans, Marcia Blandina, Hugoslaicon Barbosa e Elen Eller que tiveram papel fundamental na obtenção dos resultados;

Aos engenheiros, Jean Alencar, Felipe Pimenta, Vinicius Moraes, Flavio Dutra, Hamilton Pimenta, Marcus Hemrich, Magno Ribeiro, Washington Mafra, Fabricio Parreira e Rogerio Carneiro pelas orientações e apoio técnico;

Aos ex-colegas de Ipatinga que me introduziram ao mundo de P&D: Luis Augusto Scudeller, Beatriz Gandra e Monica Suede;

Ao prof. Mauricio Bagatini, pela fundamental avaliação do trabalho durante a defesa da proposta do projeto;

Aos meus pais, por acreditarem e terem me dado condições para chegar até aqui;

À minha esposa Danieli Domingues, pela paciência, companheirismo e pela revisão do texto;

Ao meu filho Rodrigo, que apesar de ter apenas poucas semanas quando o trabalho foi finalizado, teve paciência e “aceitou” doar parte do tempo do pai para essa dissertação;

À Universidade Federal de Minas Gerais, por proporcionar um curso de mestrado de alta qualidade e gratuito. O papel da universidade é essencial para o desenvolvimento social e científico da sociedade brasileira.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Objetivos	2
3. Revisão Bibliográfica.....	3
3.1. Formação de fases em aglomerados de minério de ferro.....	3
3.2. Formação de SFCA	8
3.3. Formação de calcioferritas	10
3.4. Formação de ferritas em diferentes tipos de minério.....	13
3.5. Efeito da temperatura na formação de fases.....	17
3.6. Efeito da basicidade na formação de fases.....	17
3.7. Microscopia óptica por análise de imagens	20
4. Procedimento experimental.....	22
4.1. Seleção dos minérios	23
4.2. Variação da basicidade da mistura	24
4.3. Produção de pastilhas prensadas	25
4.4. Ensaio em forno irradiante	25
4.5. Análises de caracterização	28
5. Apresentação dos resultados	30
5.1. Caracterização dos minérios.....	30
5.1.1. Microscopia óptica	30
5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	35
5.1.3. Espectroscopia Mössbauer	37
5.1.4. Difração de raios-X	38
5.2. Caracterização das pastilhas hematíticas	41
5.2.1. Microscopia óptica	41
5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	54

5.2.3.	Difração de raios-X	55
5.2.4.	Espectroscopia Mössbauer	57
5.3.	Caracterização das pastilhas goethíticas	60
5.3.1.	Microscopia óptica	60
5.3.2.	Microscopia eletrônica de varredura.....	73
5.3.3.	Difração de raios-X	74
5.3.4.	Espectroscopia Mössbauer	76
5.4.	Caracterização das pastilhas magnéticas	78
5.4.1.	Microscopia óptica	78
5.4.2.	Microscopia eletrônica de varredura.....	92
5.4.3.	Difração de raios-X	93
5.4.4.	Espectroscopia Mössbauer	95
6.	Discussão dos resultados	98
6.1.	Efeitos da basicidade na microestrutura.....	98
6.1.1.	Pastilhas produzidas com minério hematítico.....	98
6.1.2.	Pastilhas produzidas com minério goethítico.....	102
6.1.3.	Pastilhas produzidas com minério magnético.....	106
6.2.	Formação/transformação de fases	108
6.3.	Ajuste morfológico.....	115
6.4.	Evolução da porosidade.....	119
6.5.	Síntese dos parâmetros microestruturais	121
7.	Conclusões	122
8.	Sugestões para trabalhos futuros.....	124
9.	Referências bibliográficas	127

INDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. (a) Mistura típica de minério de ferro com aglomerante e coque; e (b) sinter produto (Webster <i>et al.</i> , 2012).....	4
Figura 3.2. Composição de fases de uma pastilha determinada a partir de análise de imagens de microscopia óptica (VALE, 2013).	5
Figura 3.3. Eletronmicrografia obtida em MEV com detector de elétrons retroespalhados, onde é mostrada, de forma geral, a microestrutura de uma pastilha produzida a partir do minério A (VALE, 2013).	5
Figura 3.4. Eletronmicrografia obtida em MEV com detector de elétrons retroespalhados, onde é mostrada, de forma geral, a microestrutura de uma pastilha produzida a partir do minério B (VALE, 2013).	6
Figura 3.5. Eletronmicrografia obtida em MEV com detector de elétrons retroespalhados, onde é mostrada, de forma geral, a microestrutura de uma pastilha produzida a partir do minério C (VALE, 2013).	6
Figura 3.6. (a) e (b) fotomicrografias de microscopia óptica onde são mostradas matrizes de sinter típicas compostas por SFCA-I e SFCA. Em ambas imagens, a fase clara é a magnetita (M), SFCA e SFCA-I são as fases em cinza claro enquanto os silicatos são as fases mais escuras. Em (a) predominam SFCA-I com forma acicular enquanto em (b) predomina a SFCA colunar (Scarlett <i>et al.</i> , 2004a).....	9
Figura 3.7. Curvas de temperatura do processo de sinterização das amostras de Wang <i>et al.</i> (2011).....	13
Figura 3.8. Fotomicrografias de microscopia óptica de luz refletida. M-magnetita, HS-hematita secundária, F-ferrita, L-larnita, Ls-calcário, Lm-cal, K-coque, G-ganga. (a) camada compacta da mistura (aumento 100x), (b) zona de pré-aquecimento (aumento 200x), (c) zona de pré-aquecimento (aumento 200x), (d) zona de combustão (aumento 200x), (e) estágio final oxidação a alta temperatura (aumento 200x), (f) estágio final oxidação a alta temperatura (aumento 200x) (Wang <i>et al.</i> , 2011).....	15
Figura 3.9. Fotomicrografias de microscopia óptica de luz refletida. M-magnetita, H-hematita, F-ferrita, L-larnita, V-fases vítreas, LS-limestone, Lm-cal, K-coque, G-ganga. (a) camada compacta da mistura (aumento 100x), (b) zona de pré-aquecimento (aumento 200x), (c) zona de combustão (aumento 200x), (d) estágio final oxidação a alta temperatura (aumento 200x), (e) estágio final oxidação a alta temperatura (aumento 200x) (Wang <i>et al.</i> , 2011).	16
Figura 3.10. Fotomicrografias de microscopia óptica de luz refletida onde são mostradas as microestruturas das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas (Zhang <i>et al.</i> , 2012).	17
Figura 3.11. Efeito da basicidade sobre a mineralogia das amostras sinterizadas (Zhang <i>et al.</i> , 2012).....	18

Figura 3.12. Fotomicrografias de microscopia óptica de luz refletida onde são mostradas as microestruturas das amostras sinterizadas com diferentes basicidades. H- Hematita (branco); S-ferrita (cinza), G-Silicatos (cinza escuro), P-poro (preto) (Zhang <i>et al.</i> , 2012).....	19
Figura 3.13. Efeito da adição de CaO na decomposição dos óxidos de ferro (Meyer, 1980).....	19
Figura 3.14. Mosaico de imagens de microscopia óptica por luz refletida de um fragmento de sínter industrial mostrando: (a) a porosidade da amostra; e (c) segmentação das fases de hematita (vermelho), magnetita (verde), ferrita (azul), silicato (ciano) e poros (preto) (Alvarez <i>et al.</i> , 2008b).....	21
Figura 3.15. Imagem de microscopia óptica por luz refletida e diferenciação das fases de hematita, magnetita, silicato e ferrita por distintos tons de cinza (Alvarez <i>et al.</i> , 2010).....	21
Figura 4.1. Fluxograma com as etapas do procedimento experimental. O fluxo completo de ensaios foi realizado para cada um dos minérios.....	22
Figura 4.2. Fotografia dos três minérios selecionados para a confecção das pastilhas.....	23
Figura 4.3. Em (a) desenho esquemático da pastilha prensada e em (b) fotografias das pastilhas crua (esquerda) e após o ensaio em forno irradiante (direita).....	25
Figura 4.4. À esquerda é possível observar o detalhe da parte interna do forno, onde a radiação infravermelha é refletida na superfície de ouro e, à direita, uma fotografia do equipamento inteiro.....	26
Figura 4.5. Perfil térmico utilizado no ensaio em forno irradiante.....	27
Figura 4.6. Desenho esquemático da montagem dos embutimentos.....	28
Figura 5.1 – Aspecto geral da amostra de minério hematítica, onde predominam as hematitas microcristalinas.....	32
Figura 5.2 – Minério goethítico onde nota-se claramente a predominância das goethitas (cinza).....	33
Figura 5.3 – Magnetitas euédricas a subeuédricas predominam na amostra. Hematitas compactas podem ser observadas como minerais secundários.....	34
Figura 5.4 – Gráficos com resultados quantitativos de composição mineralógica, morfologia e tamanho de cristal, evidenciam a marcante diferença entre as três amostras.....	34
Figura 5.5 – Partículas de óxido de ferro (cinza) na amostra de minério hematítico.....	35
Figura 5.6 – Hidróxidos de ferro da amostra de minério goethítico.....	36

Figura 5.7 – Partículas óxido de ferro na amostra de minério magnetítico.	36
Figura 5.8 -Espectro Mössbauer da amostra de minério hematítico. Hematita (cinza), goethita (amarelo claro e escuro).....	38
Figura 5.9 -.Espectro Mössbauer da amostra de minério goethítico. Hematita (cinza), goethita (amarelo claro e escuro).....	38
Figura 5.10 – Espectro Mössbauer da amostra de minério magnetítico. Hematita (cinza), magnetita (azul e rosa), dubleto de Fe ³⁺ (laranja), dubletos de Fe ²⁺ (verde e roxo).....	38
Figura 5.11 - Difratoograma de raios-X da amostra hematítica.	39
Figura 5.12– Difratoograma de raios-X da amostra goethítica.....	40
Figura 5.13– Difratoograma de raios-X da amostra magnetítico.....	40
Figura 5.14 – Detalhe da microestrutura das pastilhas hematíticos com basicidade natural. Imagens obtidas na porção central das mesmas.....	42
Figura 5.15 – Mapa dos poros das pastilhas hematíticas com basicidade natural (% área).....	44
Figura 5.16 – Mosaicos das pastilhas hematítico com basicidade natural no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.....	45
Figura 5.17 – Detalhe da microestrutura das pastilhas de minério hematítico com basicidade 1,5. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas.	47
Figura 5.18 – Mapa dos poros das pastilhas hematíticas com basicidade 1,5 (% área).	48
Figura 5.19 – Mosaicos das pastilhas de minério hematítico com basicidade 1,5 no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.....	49
Figura 5.20 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério hematítico basicidade 3. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas...51	51
Figura 5.21– Mapa dos poros das pastilhas hematíticas com basicidade 3,0 (%area).	52
Figura 5.22 – Mosaicos das pastilhas de minério hematítico com basicidade 3 no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.....	53
Figura 5.23 – Pastilhas produzidas com minério hematítico e basicidade natural. Microestrutura densa formada principalmente por óxido de ferro.	54

Figura 5.24 – Com basicidade 1,5 as pastilhas de minério hematítico apresentam escória no interior da estrutura e ao redor dos poros.	54
Figura 5.25 – Com o aumento na basicidade a escória passa a se localizar principalmente no interior da estrutura.	55
Figura 5.26 – Difratoograma de raios-X da amostra hematítico natural.	56
Figura 5.27 - Difratoograma de raios-X da amostra hematítico (B = 1,5).	56
Figura 5.28 – Difratoograma de raios-X da amostra hematítico (B = 3,0).	57
Figura 5.29 – Espectro Mössbauer da amostra hematítico natural. Hematita (cinza). .	58
Figura 5.30 – Espectro Mössbauer da amostra hematítico (B = 1,5). Hematita (cinza) e Calcioferrita (verde).	59
Figura 5.31 – Espectro Mössbauer da amostra hematítico (B = 3,0). Hematita (cinza) e Calcioferrita (verde e azul escuro).	59
Figura 5.32 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério goethítico basicidade natural. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas.	61
Figura 5.33 – Mapa dos poros das pastilhas goethíticas com basicidade natural (% área).....	63
Figura 5.34 – Mosaicos das pastilhas com minério goethítico basicidade natural no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.	64
Figura 5.35 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério goethítico e basicidade 1,5. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas.	66
Figura 5.36 – Mapa dos poros das pastilhas goethíticas com basicidade 1,5 (% área).	67
Figura 5.37 – Mosaicos das pastilhas produzidas com minério goethítico e basicidade 1,5 no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.	68
Figura 5.38 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério goethítico e basicidade 1,5. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas. Fases: hematita (branco), ferritas (cinza), magnetita (rosado) e poro (preto).	70
Figura 5.39 – Mapa dos poros das pastilhas goethíticas com basicidade 3,0 (% área).	71

Figura 5.40 – Mosaicos das pastilhas produzidas com minério goethítico e basicidade 3 no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.	72
Figura 5.41- Microestrutura formada a partir da queima da pastilha de minério goethítico com basicidade natural.	73
Figura 5.42 – Com a basicidade ajustada para 1,5 a pastilha de minério goethítico apresentou formação de ferritas ao redor dos poros e hematitas mais densas se comparadas com aquelas formadas com basicidade natural.	73
Figura 5.43 – Na microestrutura das pastilhas com 3 de basicidade foram observadas ferritas colunares e aciculares praticamente em toda a área analisada. A ocorrência de óxido de ferro é restrita a pontos em meio às ferritas.	74
Figura 5.44 – Difratoograma de raios-X da amostra goethítica natural.	75
Figura 5.45 – Difratoograma de raios-X da amostra goethítica (B = 1,5).	75
Figura 5.46 – Difratoograma de raios-X da amostra goethítica (B = 3,0).	76
Figura 5.47 – Espectro Mössbauer da amostra goethítica (natural). Hematita (cinza). 77	
Figura 5.48 – Espectro Mössbauer da amostra goethítica (B = 1,5). Hematita (cinza) e calcioferrita (verde).	78
Figura 5.49 – Espectro Mössbauer da amostra Goethítico (B = 3,0). Hematita (cinza) e calcioferrita (verde e azul escuro).	78
Figura 5.50 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério magnetítico e basicidade natural. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas. Fases: hematita (branco), ferritas (cinza), magnetita (rosado) e poro (preto).	81
Figura 5.51 – Mapa dos poros das pastilhas magnetíticas com basicidade natural (% área).	82
Figura 5.52 – Mosaicos das pastilhas produzidas com minério magnetítico natural no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.	83
Figura 5.53 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério magnetítico e basicidade 1,5. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas. Fases: hematita (branco), ferritas (cinza), magnetita (rosado) e poro (preto).	85
Figura 5.54 – Mapa dos poros das pastilhas magnetíticas com basicidade 1,5 (% área).	86

Figura 5.55 – Mosaicos das pastilhas produzidas com minério magnetítico 1,5 no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.....	87
Figura 5.56 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério magnetítico e basicidade 3. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas. Fases: hematita (branco), ferritas (cinza), magnetita (rosado) e poro (preto).	89
Figura 5.57 – Mapa dos poros das pastilhas magnetíticas com basicidade 3,0 (% área).....	90
Figura 5.58 – Mosaicos das pastilhas produzidas com minério magnetítico 3 no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.....	91
Figura 5.59 – Grãos de silicatos e ferritas em meio ao óxido de ferro nas pastilhas de minério magnetítico com basicidade natural.....	92
Figura 5.60 – À esquerda nota-se que o silicato passa a figurar como fase de sustentação da matriz. À direita foram detectados silicatos com hábito radial.....	92
Figura 5.61 – Matriz das pastilhas de minério magnetítico com basicidade 3,0 formada principalmente por ferritas e óxidos de ferro.....	93
Figura 5.62 – Difratoograma de raios-X da amostra magnetítica natural.....	94
Figura 5.63 – Difratoograma de raios-X da amostra magnetítica (B = 1,5).	94
Figura 5.64 – Difratoograma de raios-X da amostra magnetítica (B = 3,0).	95
Figura 5.65 – Espectro Mössbauer da amostra magnetítica natural. Hematita (cinza) e magnetita (azul e rosa).....	96
Figura 5.66 – Espectro Mössbauer da amostra Magnetítico (B = 1,5). Hematita (cinza), magnetita (azul e rosa) e calcioferrita (verde).....	97
Figura 5.67 – Espectro Mössbauer da amostra Magnetítico (B = 3,0). Magnetita (azul e rosa) e calcioferrita (verde e azul escuro).....	97
Figura 6.1 – Composição das pastilhas produzidas com minério hematítico determinados por microscopia óptica.	99
Figura 6.2 – Imagem de MEV-BSD evidenciando ferritas concentradas ao redor dos poros.....	100
Figura 6.3 – Mapas composicionais gerados por análise de imagens de microscopia óptica com as pastilhas hematíticas.	100
Figura 6.4 – Porosidade determinada por microscopia óptica nas pastilhas produzidas com minério hematítico.	101

Figura 6.5 – Imagem de MEV-BSD onde é possível observar a porosidade da amostra hematítica com basicidade natural.	101
Figura 6.6 – Mapas de porosidade gerados por análise de imagens de microscopia óptica com as pastilhas hematíticas.	102
Figura 6.7 – Composição das pastilhas produzidas com minério goethítico determinada por microscopia óptica.	103
Figura 6.8 – Mapas composicionais gerados por análise de imagens de microscopia óptica com as pastilhas goethíticas.	104
Figura 6.9 – Imagem de MEV-BSD com predominância de ferritas na amostra produzida com minério goethítico.	104
Figura 6.10 – Porosidade determinada por microscopia óptica nas pastilhas produzidas com minério goethítico.	105
Figura 6.11 – Mapas de porosidade gerados por análise de imagens de microscopia óptica com as pastilhas goethíticas.	105
Figura 6.12 – Composição das pastilhas produzidas com minério magnetítico determinada por microscopia óptica.	106
Figura 6.13 – Grãos de magnetita sendo transformado em hematita. Imagem de detalhe obtida por microscopia óptica.	107
Figura 6.14 – Mapas composicionais gerados por análise de imagens de microscopia óptica com as pastilhas magnetíticas.	107
Figura 6.15 – Porosidade determinada por microscopia óptica nas pastilhas produzidas com minério magnetítico.	108
Figura 6.16 – Mapas de porosidade gerados por análise de imagens de microscopia óptica com as pastilhas magnetíticas.	108
Figura 6.17 – Formação de hematita e ferritas nas pastilhas determinadas por microscopia óptica.	109
Figura 6.18 – Formação de magnetita e silicatos nas pastilhas determinadas por microscopia óptica.	111
Figura 6.19 – Difractogramas de raios-X obtidos em cada condição com destaque para as transformações ocorridas em cada amostra.	114
Figura 6.20 – Evolução da porosidade em cada amostra com o aumento da basicidade.	119
Figura 6.21 – Gráfico comparativo entre a porosidade média em cada condição e a formação de ferritas.	120

INDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Fases obtidas nos experimentos de Saleh (2004).	12
Tabela 3.2. Composição mineralógica das amostras de sínter em % (Wang <i>et al.</i> , 2011).....	14
Tabela 4.1. Composição química dos minérios (em %).....	23
Tabela 4.2. Basicidade binária natural calculada para cada amostra de minério.	24
Tabela 4.3. Composição química da cal utilizada no trabalho (em %).....	24
Tabela 4.4. Parâmetros operacionais do forno irradiante QHC-E44VHT.	26
Tabela 4.5. Perfil térmico utilizado no ensaio em forno irradiante.....	27
Tabela 5.1. Mineralogia com % calculada em massa.....	31
Tabela 5.2. Tipos morfológicos dos cristais de hematita (em área %)	31
Tabela 5.3. Granulação dos cristais de óxidos/ hidróxidos de ferro (em área %).....	32
Tabela 5.4. Área subespectral relativa (RA em %) obtida no ajuste dos espectros Mössbauer para os diferentes minérios avaliados.	37
Tabela 5.5. Fases cristalinas presentes nas amostras de minério, conforme determinado pela difração de raios-X.....	39
Tabela 5.6. Proporção das fases nas pastilhas de minério hematítico com basicidade natural após ensaio no FR (% em área).	43
Tabela 5.7. Proporção das fases nas pastilhas de minério hematítico com basicidade 1,5 após ensaio no FR (% em área).....	46
Tabela 5.8. Proporção das fases nas pastilhas de minério hematítico com basicidade 3,0 após ensaio no FR (% em área).....	50
Tabela 5.9. Interpretação das fases detectadas nas pastilhas hematíticas	55
Tabela 5.10. Área subespectral relativa (RA em %) obtida no ajuste dos espectros Mössbauer para as pastilhas produzidas com minério hematítico.	58
Tabela 5.11. Proporção das fases nas pastilhas de minério goethítico com basicidade natural após ensaio no FR (% em área).	62
Tabela 5.12. Proporção das fases nas pastilhas de minério goethítico com basicidade 1,5 após ensaio no FR (% em área).....	65

Tabela 5.13. Proporção das fases nas pastilhas de minério goethítico com basicidade 3,0 após ensaio no FR (% em área).....	69
Tabela 5.14. Interpretação das fases detectadas nas pastilhas goethíticas	74
Tabela 5.15. Área subspectral relativa (RA em %) obtida no ajuste dos espectros Mössbauer para as pastilhas produzidas com minério goethítico.....	77
Tabela 5.16. Proporção das fases nas pastilhas de minério magnetítico com basicidade natural após ensaio no FR (% em área).	79
Tabela 5.17. Proporção das fases nas pastilhas de minério magnetítico com basicidade 1,5% após ensaio no FR (% em área).....	84
Tabela 5.18. Proporção das fases nas pastilhas de minério magnetítico com basicidade 3,0% após ensaio no FR (% em área).....	88
Tabela 5.19 . Interpretação das fases detectadas nas pastilhas magnetíticas.....	93
Tabela 5.20. Área subspectral relativa (RA em %) obtida no ajuste dos espectros Mössbauer para as pastilhas produzidas com minério magnetítico.	96
Tabela 6.1 . Fases cristalinas presentes nas amostras, conforme determinadas pela difração de raios-X.	113
Tabela 6.2 . Área subspectral relativa (RA em %) obtida no ajuste dos espectros Mössbauer.	115
Tabela 6.3 . Ajuste morfológico nas pastilhas produzidas com minério hematítico. ...	116
Tabela 6.4 . Ajuste morfológico nas pastilhas produzidas com minério goethítico.	117
Tabela 6.5 . Ajuste morfológico nas pastilhas produzidas com minério magnetítico. .	118
Tabela 6.6 . Síntese dos principais parâmetros microestruturais obtidos no estudo. .	121

LISTA DE NOTAÇÕES

SFCA	<i>silicoferrite of calcium and aluminum</i>
RDI	<i>reduction degradation index</i>
MEV	microscopia eletrônica de varredura
EDS	<i>energy-dispersive spectrometry</i>
BSD	<i>backscattered detector</i>
CTF	Centro de Tecnologia de Ferrosos (Vale S.A.)
FR	Forno irradiante

RESUMO

A produção de aglomerados de minério de ferro envolve a adição de materiais como calcário e cal, que, entre outras funções, são fontes de CaO para formação de escória. As fases de ganga geradas na microestrutura dos aglomerados são extremamente importantes não só pela qualidade química que conferem, mas também pela sua relação com a qualidade física. Dessa forma, foi realizado um estudo comparativo das microestruturas formadas a partir de três minérios com características e origens diferentes: um minério predominantemente hematítico, minério goethítico e um concentrado magnetítico. Os minérios foram misturados a três proporções de cal para obter basicidades binárias: natural, 1,5 e 3. Essas misturas foram prensadas e as pastilhas resultantes foram submetidas a ensaio em forno irradiante para a formação da fase fluida a 1280°C. Em seguida, as amostras foram amplamente analisadas por microscopia de luz refletida com analisador de imagens e microscopia eletrônica de varredura, para verificação das características químicas e morfológicas das fases. Difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer foram utilizadas para determinar as fases formadas. Após a queima das pastilhas formou-se principalmente a calcioferrita do tipo $\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$ nas amostras em que a fonte de ferro principal foi a hematita (minério hematítico e goethítico), e a calcioferrita $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ na amostra de minério magnetítico. O principal silicato formado em todas as amostras foi do tipo Ca_2SiO_4 . De uma forma geral a porosidade aumenta com o aumento da basicidade, em função do consumo das partículas de CaO para formação de calcioferritas. Na pastilha produzida com minério goethítico ainda há a contribuição da porosidade gerada durante a desidroxilação da goethita à hematita. Ferritas colunares foram formadas principalmente nas amostras hematítica e goethítica, enquanto na amostra magnetítica predominaram as ferritas aciculares.

ABSTRACT

The production of iron ore pellets involves the addition of materials such as limestone and lime, which, among other functions, are sources of CaO for the formation of slag. These gangue phases generated in the microstructure of agglomerates are extremely important not only for chemical quality, but also for their relationship with the physical quality. Thus, a comparative study was performed on the microstructures formed from three ores with different characteristics and origins: a predominantly hematite ore, a goethitic ore and a magnetite concentrate. The ores were blended with three amounts of lime to obtain: natural binary basicity, 1.5 and 3. These mixtures were pressed and the resulting pellets were burnt in a radiant furnace for the formation of the fluid phase at 1280°C temperature. Then the samples were extensively analyzed by reflected light microscopy with image analyzer and scanning electron microscopy to verify the chemical and morphological characteristics of the phases. X-rays diffraction and Mössbauer spectroscopy were used to determine the phases formed. The fired pellets were formed mainly by calciumferrites of the type $\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$ in samples where the main source of iron was hematite (hematitic and goethitic ores), and the type $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ calciumferrite for the sample of magnetitic ore. The main silicate formed in all samples was the Ca_2SiO_4 type. Generally, the porosity increased with increasing basicity, according to the consumption of CaO particles for calciumferrites formation. There was significant porosity formation in the pellet produced with the goethitic ore, generated during dehydroxylation of goethite to hematite. Columnar ferrites were mainly formed in the hematitic and goethitic samples, while in the magnetitic sample acicular ferrites prevailed.

1. Introdução

A escória tem um papel importante na composição de aglomerados de minério de ferro, não só pela qualidade química, mas também pela relação entre as fases de escória e a qualidade física dos aglomerados.

Em função da composição dos minérios de ferro, diferentes matérias-primas devem ser adicionadas às misturas para compor a ganga dos aglomerados. Talvez o componente adicional mais comum em sinterizações e pelletizações ao redor do mundo, seja uma fonte de CaO como o calcário e cal. Esse componente, junto com a sílica, é utilizado no controle da basicidade dos aglomerados e para conferir resistência mecânica.

Há um entendimento geral entre pesquisadores da área sobre a formação de fases nos aglomerados, principalmente em relação a uma fase de composição complexa formada por silício, cálcio, ferro e alumínio, a SFCA. A composição química dessa fase pode variar bastante em função de substituições sólidas na estrutura.

Entretanto, ao consultar a literatura sobre o tema, encontra-se uma série de trabalhos com diversas variações de parâmetros que dificultam a comparação direta entre minérios de origens diferentes. Não é evidente quais são os mecanismos de formação de escória em aglomerados de minérios hematíticos, goethíticos e magnetíticos quando submetidos às mesmas condições operacionais.

O conhecimento do comportamento de cada minério é importante, uma vez que a grande maioria das sinterizações e pelletizações do mundo trabalham com *blends* de minérios, muitas vezes de origens diferentes. Sinterizações de usinas siderúrgicas japonesas, por exemplo, frequentemente trabalham com misturas de minérios brasileiros e australianos. Na China, é comum a adição de concentrados domésticos magnetíticos para ajustar a composição química ou diminuir os custos. Conhecer o comportamento de cada um pode melhorar a previsibilidade dos processos e a qualidade dos produtos.

Neste estudo, pretende-se analisar três casos de microestruturas formadas a partir de minérios com características diferentes. Dessa forma, poderá ser verificada a influência de cada um desses minérios na formação da fase escória.

2. Objetivos

O objetivo principal do trabalho é entender como as diferenças composicionais e mineralógicas dos minérios influenciam a formação de fases fluidas nos aglomerados. Realizou-se uma ampla caracterização das fases fluidas formadas em aglomerados produzidos com tipos distintos de minérios e foram observadas as diferenças principais entre elas.

O objetivo específico é observar as características das ferritas produzidas a partir de diferentes minérios.

3. Revisão Bibliográfica

É comum em sinterização o conhecimento de que a formação de fase fluída promove a resistência do aglomerado. Entretanto, excesso da fase escória pode comprometer sua qualidade química. O que as sinterizações e pelletizações ao redor do mundo fazem, é tentar ajustar a qualidade química dos aglomerados por meio das qualidades dos insumos acrescentados nas misturas.

Nem sempre com a composição química considerada ideal obtêm-se resultados físicos e desempenho satisfatórios em altos-fornos. Relata-se que a microestrutura formada com textura heterogênea consistindo principalmente de hematitas porosas primárias ligadas por calcioferritas aciculares seja o ideal para se obter boa qualidade em sínteres de alto-forno (Hanchart *et al.*, 1967; Lister *et al.*, 1967; Ishikawa *et al.*, 1983).

A esse tipo de microestrutura são atribuídos alguns fatores como, por exemplo, bom desempenho de redução com baixo consumo de combustível, boa resistência física, aceitável RDI (índice de redução sob degradação) e bom desempenho de amolecimento e fusão (Dawson, 1993).

3.1. Formação de fases em aglomerados de minério de ferro

Minérios de ferro em granulometrias finas não são adequados para serem carregados nos altos-fornos, pois partículas muito pequenas prejudicam a permeabilidade dos gases dentro do reator. Desta forma, minérios de ferro em granulometria de sinter-feed (6,3mm a 0,150mm) e pellet-feed (abaixo de 0,150mm) precisam ser aglomerados antes de serem carregados no alto-forno. Geralmente, minério sinter-feed é aglomerado em processos de sinterização, da qual o produto é o sínter; enquanto o pellet feed é utilizado na pelletização para formação de pelotas. Ambos os minérios são misturados a fundentes, aglomerantes e combustíveis para a formação do aglomerado.

Após processos específicos de homogeneização e misturamento, as misturas são levadas a fornos onde são aquecidas a temperaturas geralmente entre 1200°C e 1300°C. Nessa temperatura, ocorre uma série de transformações microestruturais tais como as reações químicas entre as fases e geração da porosidade, que dá origem a um aglomerado bastante resistente. Este aglomerado é composto por diversas fases

entre elas a hematita, magnetita, Mg-ferrita, silicoferrita de Ca e Al, silicatos e calcioferritas. O sínter possui composição bastante variável, a qual depende do processo de sinterização, desde a mistura dos insumos até a temperatura de queima (Scarlett *et al.*, 2004a; Scarlett *et al.*, 2004b). Na Figura 3.1 são ilustradas as quase partículas (partículas aglomeradas de minério de ferro, aglomerante e coque) de uma típica mistura de sinterização e um sínter produto, após a queima na sinterização (Webster *et al.*, 2012).

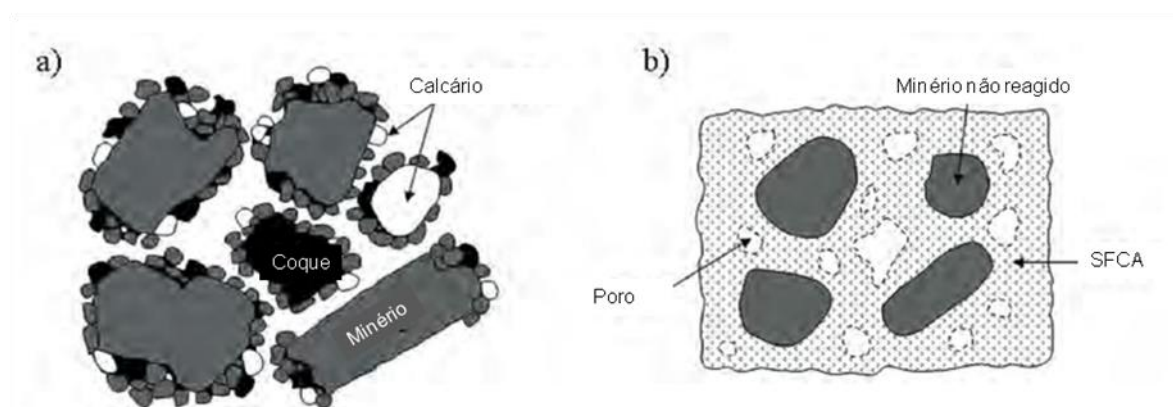


Figura 3.1. (a) Mistura típica de minério de ferro com aglomerante e coque; e (b) sínter produto (Webster *et al.*, 2012).

Diversos parâmetros estão envolvidos na formação da microestrutura de um sínter, como por exemplo, a composição química e distribuição granulométrica das matérias-primas e o perfil térmico utilizado na etapa de queima da aglomeração. O que não é bem entendido é como as características intrínsecas dos minérios (mineralogia e porosidade, por exemplo) influenciam na formação e cristalização dessas fases. Se minérios diferentes acrescentados em misturas ajustadas para apresentar a mesma qualidade química apresentam resultados diferentes, provavelmente, propriedades do minério exercem influência na microestruturação dessas fases (VALE, 2012).

A formação de parâmetros como fases de sustentação da matriz, morfologia das ferritas (aciculares ou colunares), composição química das ferritas, porosidade (total, forma e tamanho), distribuição de elementos químicos na microestrutura (como Al, Ca, Mg e Mn), devem ser investigados para tipos diferentes de minérios.

Na Figura 3.2 é mostrado um exemplo da distribuição de fases em uma pastilha prensada produzida a partir de uma mistura típica de sinterização.

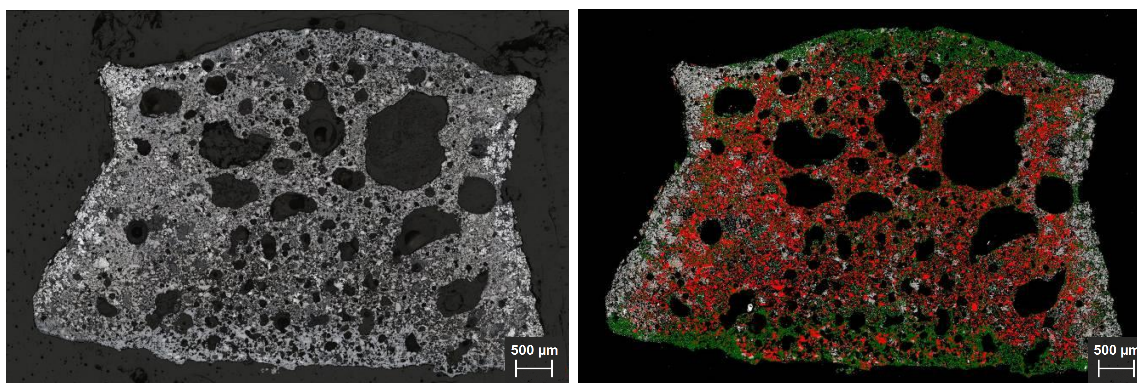


Figura 3.2. Composição de fases de uma pastilha determinada a partir de análise de imagens de microscopia óptica (VALE, 2013).

■	HEMATITA
■	MAGNETITA
■	FERRITA
■	SILICATO

Nas Figuras 3.3 a 3.5 são mostrados três exemplos de microestruturas de aglomerados, produzidos a partir de diferentes minérios (minérios A, B e C). As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

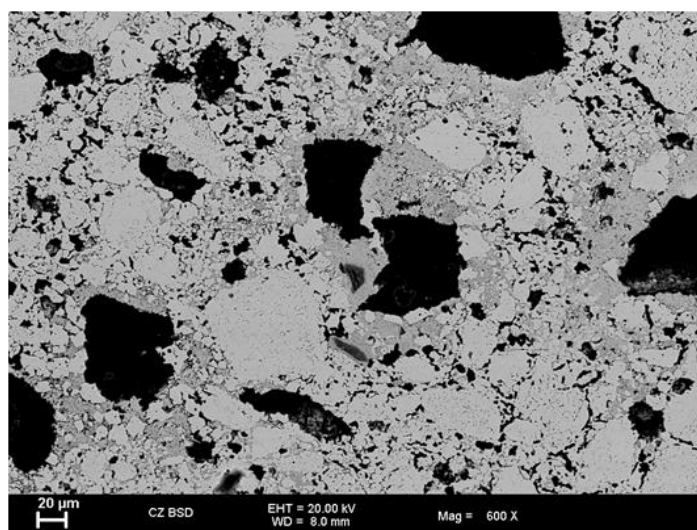


Figura 3.3. Eletronmicrografia obtida em MEV com detector de elétrons retroespalhados, onde é mostrada, de forma geral, a microestrutura de uma pastilha produzida a partir do minério A (VALE, 2013).

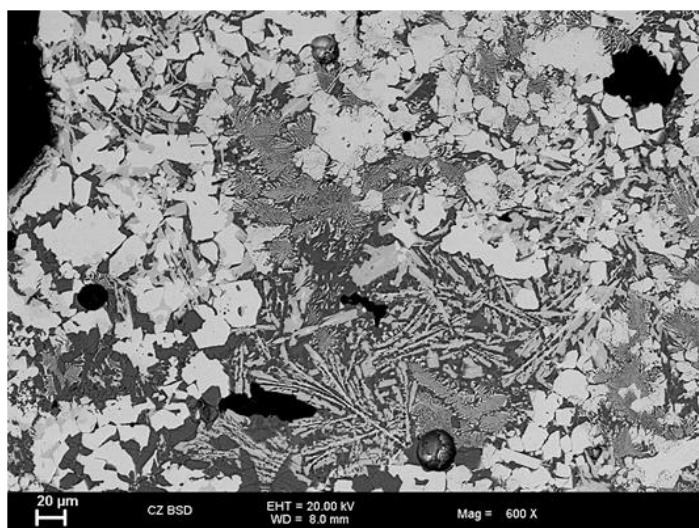


Figura 3.4. Eletronmicrografia obtida em MEV com detector de elétrons retroespalhados, onde é mostrada, de forma geral, a microestrutura de uma pastilha produzida a partir do minério B (VALE, 2013).

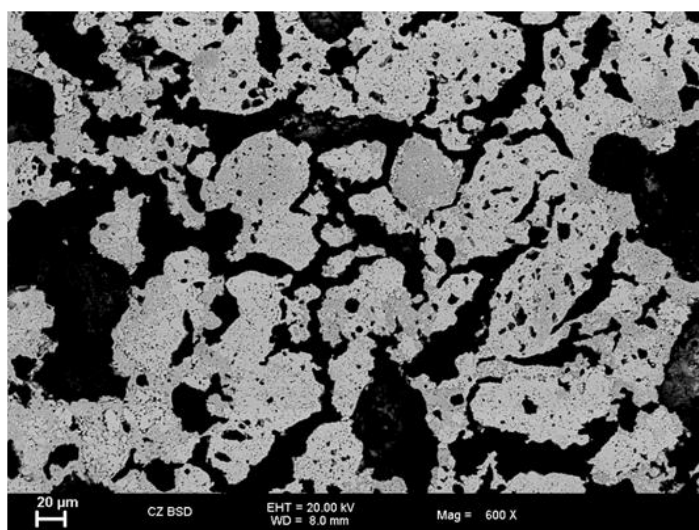


Figura 3.5. Eletronmicrografia obtida em MEV com detector de elétrons retroespalhados, onde é mostrada, de forma geral, a microestrutura de uma pastilha produzida a partir do minério C (VALE, 2013).

Na literatura sobre o tema, são apresentados modelos de classificação fundamentados pela teoria de formação de escória (Wu *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2005), que inclui a assimilação de fase líquida e formação de ferritas com base na disponibilidade de SiO_2 , Al_2O_3 e CaO . Entretanto, esses modelos não levam em consideração as

características intrínsecas dos minérios e sim, apenas, o balanço químico das misturas.

A influência do tamanho de partícula do combustível na qualidade do sinter foi estudado por Umadevi *et al.* (2008). Referindo-se ao coque breeze, eles observaram que conforme a proporção de coque breeze com tamanho abaixo de 3mm aumenta (de 53% para 90%) na mistura de sinterização, a quantidade de calcioferrita aumenta, o número de poros maiores diminui e com isso o RDI diminuiu de 39,7% para 23,5%.

Além do CaO que é um dos principais componentes que são adicionados às misturas, não é raro que sejam adicionadas matérias-primas que contenham MgO, sejam pelo fato de MgO e CaO ocorrerem juntos em alguns insumos comumente utilizados (ex. calcário dolomítico), seja de forma proposital para se obter um aglomerado com alto teor de MgO (ex. adição de dunito). Umadevi e colaboradores estudaram em duas oportunidades a influência do MgO sobre a mineralogia e a microestrutura dos sínteres (Umadevi *et al.*, 2009a; Umadevi *et al.*, 2009b). Foram utilizados dolomita e dunito como fonte de MgO. O sinter produzido usando dunito como fonte de MgO apresentou maior quantidade de hematita e menos calcioferrita, do que aquele produzido usando dolomita. Usando-se uma mistura de dolomita e dunito observou-se que a quantidade de hematita e calcioferrita diminuíram, em detrimento da magnetita que aumentou. Em termos de desempenho, o sinter obtido usando dolomita apresentou propriedades físicas melhores, enquanto que o sinter produzido com dunito apresentou melhores propriedades metalúrgicas.

Umadevi *et al.* (2010) reportam ensaios de sinterização com calcário calcítico onde foram usadas amostras com tamanho de partícula variando entre 0,14mm e 1,83mm. Os resultados mostraram que a produção de sinter aumentou com o aumento do tamanho de partícula do calcário. Segundo o autor, este fato foi explicado pelo aumento da permeabilidade do leito. Sinter produzido com calcários com tamanhos de partícula na faixa de 1,25mm a 1,52mm resultaram em aglomerados de melhor qualidade e RDI mais baixo.

Outros autores observaram que a composição de diferentes misturas de minério de ferro influencia na qualidade do sinter, inclusive na sua composição de fases (Umadevi *et al.*, 2009b; Umadevi *et al.*, 2010). As propriedades físicas do sinter como, por exemplo, a resistência física, reducibilidade e RDI são fortemente dependentes da composição do aglomerado. Portanto, é pertinente estudar os aspectos fundamentais

da formação de fase durante o processo de sinterização de maneira a controlar e melhorar as características do sinter (aglomerado). As reações e conseqüentemente formação de fases na sinterização foi o foco de pesquisa de diversos autores (Scarlett *et al.*, 2004a; Matsuno *et al.*, 1981; Hsieh *et al.*, 1989).

Os componentes fundamentais da escória são as silicoferritas de Ca e Al (SFCA e SFCA-I) e as calcioferritas ($\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$), pois estas fases podem influenciar nas propriedades físicas dos aglomerados. Algumas vezes, pela dificuldade em separar essas fases por métodos de caracterização tradicional (como microscopia óptica), autores generalizam a nomenclatura das fases de escória como SFCA, sejam elas silicoferritas ou calcioferritas.

3.2. Formação de SFCA

Dentre as fases formadas em aglomerados de minério de ferro, o componente que talvez tenha maior influência nas propriedades do aglomerado é a silicoferrita de Ca e Al, pois esta fase é considerada o principal ligante do sinter (VALE, 2012). A silicoferrita de Ca e Al pode ser classificada em dois tipos com base na sua composição química e morfologia:

- I. SFCA: possui baixo teor de Fe e tende a apresentar morfologia colunar (Hamilton *et al.*, 1989).
- II. SFCA-I: possui alto teor de Fe e baixo de Si, com morfologia acicular (Mumme *et al.*, 1998).

SFCA-I é uma ordem mais elevada homóloga a SFCA e que tem uma morfologia característica "lamelar", embora possa às vezes aparecer acicular em seção transversal (Mumme, 2003). Em contraste, SFCA tende a exibir forma prismática e a sua morfologia tem sido muitas vezes descrita como colunar em blocos, ou em forma de ripas (Scarlett *et al.*, 2005; Mansurova *et al.*, 2006; Cores *et al.*, 2010). Texturas típicas de SFCA-I e SFCA são mostradas na Figura 3.6.

O tipo e a morfologia da fase SFCA gerada depende da composição química da mistura de sinterização, bem como das condições de queima (Umadevi *et al.*, 2010; Mansurova *et al.*, 2006; Cores *et al.*, 2010). Apesar da sua prevalência e importância, o mecanismo de formação SFCA não é totalmente compreendido. Pesquisadores têm estudado a formação de SFCA usando MEV ou ensaios a altas temperaturas

(Mumme *et al.*, 1998; Mumme, 2003). Estes estudos forneceram informações úteis referentes à química dessas fases.

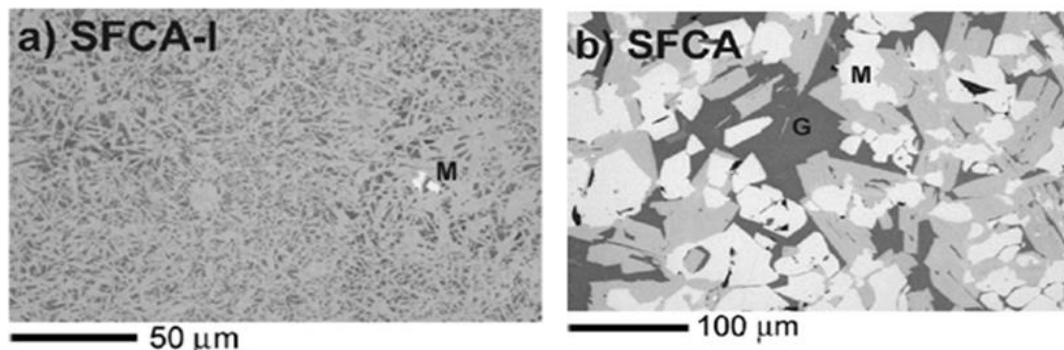


Figura 3.6. (a) e (b) fotomicrografias de microscopia óptica onde são mostradas matrizes de sínter típicas compostas por SFCA-I e SFCA. Em ambas imagens, a fase clara é a magnetita (M), SFCA e SFCA-I são as fases em cinza claro enquanto os silicatos são as fases mais escuras. Em (a) predominam SFCA-I com forma acicular enquanto em (b) predomina a SFCA colunar (Scarlett *et al.*, 2004a).

Em função da complexa fenomenologia envolvida na formação dessas fases, é difícil estabelecer exatamente a fase cristalina de silicoferrita de cálcio e alumínio que é formada durante os experimentos. Por exemplo, ensaios com MEV e EDS fornecem informações texturais sobre a mineralogia e a microquímica, mas não transmitem conhecimento sobre as estruturas cristalinas das várias fases.

Desse modo, Patrick *et al.* (2003) realizaram um estudo usando difração de raios-X numa tentativa de determinar a sequência de reações envolvidas na formação de SFCA e SFCA-I. Os experimentos foram realizados em misturas de sinterização sintéticas no intervalo de temperatura de 22°C a 1260°C utilizando uma taxa máxima de aquecimento de 10°C/min. Esta taxa de aquecimento é consideravelmente mais lenta do que as que operam durante processos industriais de sinterização, onde as taxas de aquecimento de mais de 1000°C/min são típicas. Nesse estudo foram relatadas diversas fases de escória como dicalciossilicato e diversas variações de solução sólida de silicoferrita, às vezes com alumínio na composição.

Pownceby *et al.* (2003) observaram que: (i) minérios mais pobres (com teor de Fe <62%) tendem a formar mais SFCA em detrimento do SFCA-I; (ii) minérios com teor de Fe na faixa de 62 a 65% formam ambas as fases de silicoferrita (SFCA e

SFCA-I); e (iii) minérios mais ricos, com teores entre 65 e 68% de Fe tendem a formar majoritariamente SFCA-I em detrimento do SFCA.

Temperaturas entre 1270°C e 1300°C favorecem a formação de ambas as silicoferritas, isto é, SFCA e SFCA-I. Entretanto, temperaturas de sinterização acima de 1300°C causam a decomposição da SFCA-I e a formação de apenas SFCA.

As fases de silicoferrita são as mais desejadas em sinter de minério de ferro por causa de sua alta reducibilidade (Bristow *et al.*, 1991), alta resistência física e baixo RDI (Shigaki *et al.*, 1986; Loo *et al.*, 1988). Todos estes fatores são importantes na determinação da qualidade do sinter e conseqüentemente na eficiência do alto-forno.

Apesar da importância das fases de silicoferrita no controle da qualidade do sinter, os mecanismos de formação destes componentes não são bem entendidos até o presente momento. O crescente conhecimento sobre os mecanismos de formação destas fases sugere o potencial aumento da eficiência dos processos de sinterização através da previsão de condições ótimas de operação. Existem diversos estudos publicados na literatura sobre a caracterização das fases mineralógicas presentes em sinter de minério de ferro bem como a microestrutura destes aglomerados. Vários destes trabalhos tiveram o foco da caracterização das fases de silicoferrita presentes no sinter.

3.3. Formação de calcioferritas

Ferritas são compostos que contém óxidos de ferro complexos, sendo que os espinélios são os tipos mais comuns (Saleh, 2004).

Saleh (2004) realizou um estudo para esclarecer os mecanismos de formação das calcioferritas utilizando técnicas analíticas como difração de raios-X, termogravimetria, infravermelho e microscópio eletrônico de varredura. Foram testadas misturas com diferentes proporções molares de $\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ em temperaturas que variaram entre 80°C e 930°C (Tabela 3.1). A variação na valência das calcioferritas depende da proporção molar dos componentes e dos processos de oxidação pelos quais a mistura é submetida. Entre suas conclusões, os autores mostraram que as ferritas $\text{CaFe}^{2+}\text{O}_3$ e $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_{3.5}$ foram formadas a temperaturas baixas, em cerca de 300°C. Diferrita de cálcio (CaFe_4O_7) se formou por volta de 500°C e foi parcialmente dissolvida em monoferrita de cálcio (CaFe_2O_4) e hematita (Fe_2O_3) por volta de 600°C, sendo totalmente decomposta nessas duas fases por volta de 800°C. Os produtos de reação

$\text{Ca}_4\text{Fe}_{14}\text{O}_{25}$, $\text{Ca}_3\text{Fe}_{13}\text{O}_{25}$ e $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$ foram formados a temperaturas em torno de 800°C . A ocorrência desses produtos depende da reação e da concentração de hematita e magnetita e das calcioferritas $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e CaFe_2O_4 .

Tabela 3.1. Fases obtidas nos experimentos de Saleh (2004).

Proporção molar CaO:Fe ₂ O ₃	Temperatura de aquecimento °C	Compostos obtidos
1:1 (I)	80	-
	280	CaFe ₂ O ₄ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , CaFeO ₃
	435	CaFe ₂ O ₄ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , α-Fe ₂ O ₃
	520	CaFe ₂ O ₄ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , α-Fe ₂ O ₃ , CaFe ₄ O ₇
	635	CaFe ₂ O ₄ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , α-Fe ₂ O ₃ , CaFe ₄ O ₇ , Fe ₃ O ₄
	790	CaFe ₂ O ₄ , Ca ₄ Fe ₁₄ O ₂₅ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , Ca ₃ Fe ₁₅ O ₂₅
	920	Ca ₄ Fe ₁₄ O ₂₅ , Ca ₃ Fe ₁₅ O ₂₅
0,5:1 (II)	85	-
	290	CaFe ₂ O ₄ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , CaFeO ₃
	415	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , CaFe ₂ O ₄ , α-Fe ₂ O ₃
	515	CaFe ₂ O ₄ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , α-Fe ₂ O ₃ , Ca _{7,2} Fe _{0,8} Fe ₃₀ O ₅₃ , Fe ₃ O ₄
	620	CaFe ₂ O ₅ , CaFe ₂ O ₄ , α-Fe ₂ O ₃ , CaFe ₄ O ₇ , Fe ₃ O ₄ , Ca _{7,2} Fe _{0,8} Fe ₃₀ O ₅₃
	785	Ca ₄ Fe ₁₄ O ₂₅ , Ca ₃ Fe ₁₅ O ₂₅ , CaFe ₂ O ₄ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅
	915	Ca ₄ Fe ₁₄ O ₂₅ , Ca ₃ Fe ₁₅ O ₂₅
1:0,5 (III)	120	-
	295	Ca(NO ₃) ₂ , Ca(NO ₃) ₂ .2H ₂ O, Ca(NO ₃) ₂ .3H ₂ O, CaFe ₂ O ₄ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , CaFeO _{3,5}
	440	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , CaFe ₂ O ₄ , CaFeO _{3,5} , Ca(NO ₃) ₂ , α-Fe ₂ O ₃
	530	CaFe ₂ O _{3,5} , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , Fe ₃ O ₄ , CaFe ₂ O ₄ , α-Fe ₂ O ₃ , CaFe ₄ O ₇ ,
	650	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , CaFe ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄ , α-Fe ₂ O ₃
	795	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , Ca ₄ Fe ₁₄ O ₂₅ , CaFe ₂ O ₄ , Ca ₄ Fe ₉ O ₁₇
	930	Ca ₄ Fe ₁₄ O ₂₅ , Ca ₄ Fe ₉ O ₁₇

3.4. Formação de ferritas em diferentes tipos de minério

Wang *et al.* (2011) realizaram um estudo comparativo da formação de ferritas em minérios magnetíticos e hematíticos, por meio de testes de panela de sinterização. As amostras foram colhidas para análise química e observação por microscopia óptica e MEV-EDS. Os resultados mostraram que a zona de oxidação a alta temperatura, imediatamente acima da zona de combustão, é muito importante para a formação de ferritas, especialmente no processo de sinterização com concentrado magnetítico (Figura 3.7).

Os autores mostraram que no processo de sinterização usando um concentrado magnetítico, formou-se ferrita, mas a quantidade foi menor do que a produzida na sinterização usando hematita.

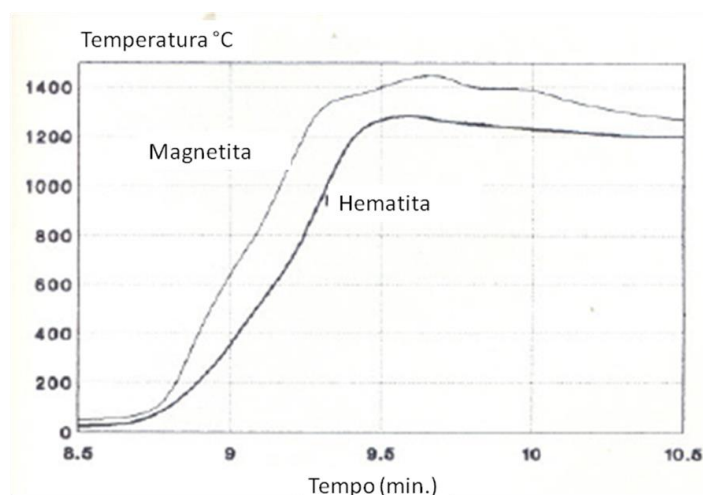


Figura 3.7. Curvas de temperatura do processo de sinterização das amostras de Wang *et al.* (2011).

Os autores afirmam ainda que o papel da zona de oxidação a alta temperatura no processo de sinterização é muito importante para a formação da fase em ambos os casos, mas é especialmente importante para a magnetita. Um tempo de permanência mais longo na zona de oxidação a alta temperatura é muito importante para melhorar a qualidade da sinterização. A taxa de combustível baixo na mistura e uma altura de camada mais alta são medidas muito eficazes e viáveis para a melhoria da qualidade do sinter resultante (Wang *et al.*, 2011).

Na Tabela 3.2 são mostrados os resultados mineralógicos das amostras de sinterização em cada etapa de queima.

Tabela 3.2. Composição mineralógica das amostras de sínter em % (Wang *et al.*, 2011).

Zona	Seção	Hematita	Magnetita	Ferritas	Outras fases
Sinterização magnetítico					
Secagem	3	2-3	60-65	1-2	pouco
Combustão	4	3-5	70	5-7	10-12
Resfriamento	5	3-5	66-70	10-15	8-13
Resfriamento	6-7	15-20	40-45	25-30	3-8
Resfriamento	8-9	20-25	35	30-35	3-7
Sinterização hematítico					
Secagem	3	>70	3	10	pouco
Combustão	4	30	25-30	30-35	5-7
Resfriamento	5	30	25	35	5-7
Resfriamento	6	25	15	50-55	3-5
Resfriamento	7-9	30	10	50-55	3-5

No ensaio com a mistura que utilizou minério magnetítico, foi constatado na zona de pré-aquecimento-secagem que o coque e a ganga silicosa não tinham sofrido nenhuma mudança, mas o calcário foi completamente decomposto. Segundo os autores, em algumas áreas, pequenos fragmentos de ferrita foram formados em torno da magnetita ou cal. Ocorreram alguns intercrescimentos de cristais de magnetita nesta zona, e algumas partículas de magnetita foram oxidadas a hematita na superfície (Figura 3.8 b e c). Na zona de combustão, as magnetitas foram recristalizadas e os cristais foram ligados uns com os outros para formar intercrescimentos. Uma grande quantidade de silicato dicálcico (C2S) foi produzida, e alguma quantidade de ferrita (~ 5-7%) foi formada entre a magnetita e C2S. A hematita estava presente e uma pequena quantidade de coque permaneceu não queimada. Um exemplo da estrutura encontrada na zona de combustão é mostrado na Figura 3.8 d. Na seção acima da zona de combustão, uma pequena quantidade de ferrita foi produzida a partir de C2S e magnetita. Cristais de ferritas tinham mudado de forma. Nas seções 6 e 7, a ferrita aumentou acentuadamente, e C2S diminuiu. As ferritas apresentaram principalmente a forma acicular, e os tamanhos de cristal eram pequenos com estrutura heterogênea. Nas seções 8 e 9, formou-se o sínter final. Ferrita acicular formou-se completamente e existia juntamente com uma quantidade semelhante de magnetita no sínter. Muita hematita secundária foi produzida em torno dos poros do sedimento calcário, e uma fase vítrea tinha se formado entre os cristais de ferrita (Wang *et al.*, 2011).

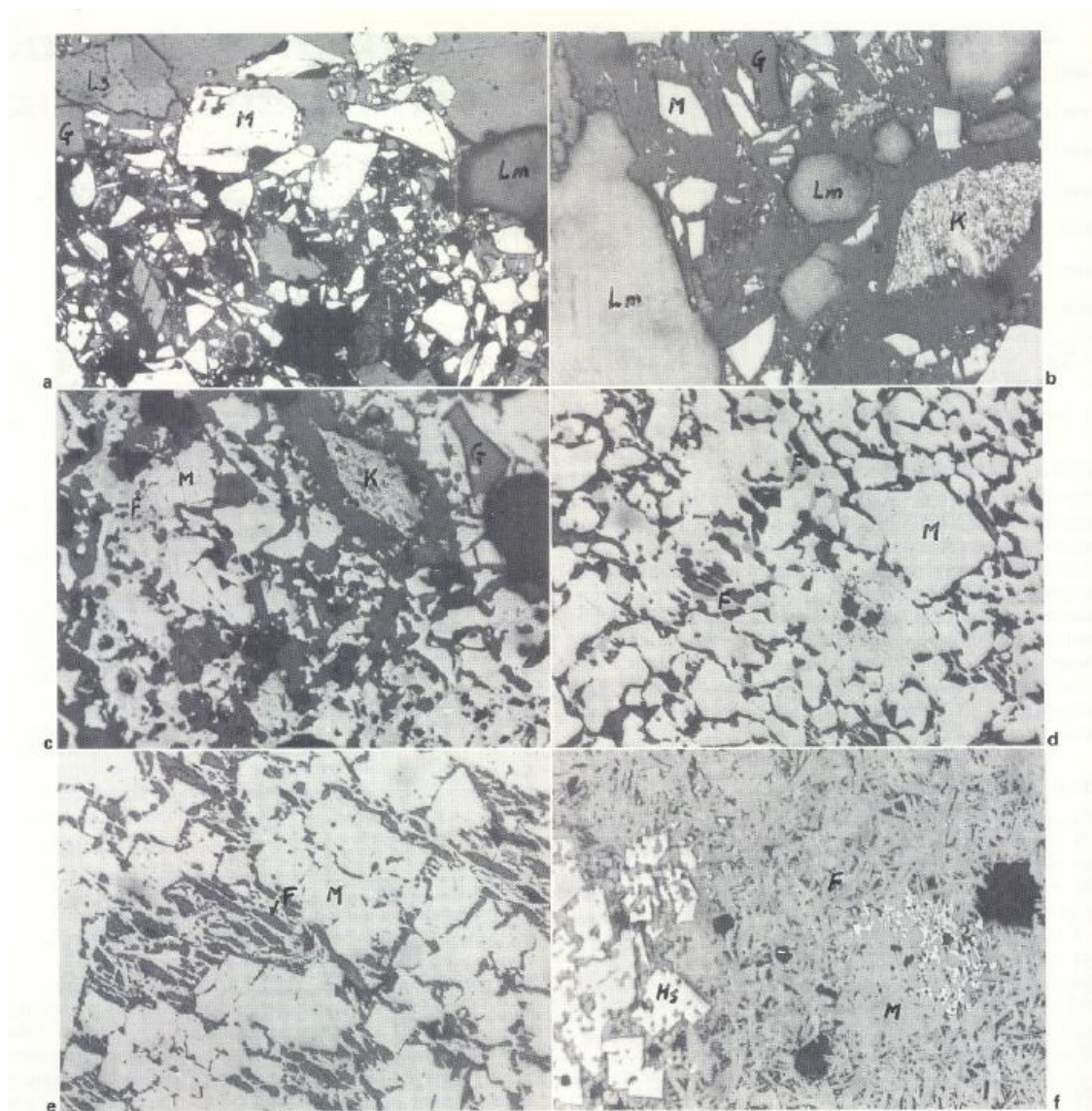


Figura 3.8. Fotomicrografias de microscopia óptica de luz refletida. M-magnetita, HS-hematita secundária, F-ferrita, L-larnita, Ls-calcário, Lm-cal, K-coque, G-ganga. (a) camada compacta da mistura (aumento 100x), (b) zona de pré-aquecimento (aumento 200x), (c) zona de pré-aquecimento (aumento 200x), (d) zona de combustão (aumento 200x), (e) estágio final oxidação a alta temperatura (aumento 200x), (f) estágio final oxidação a alta temperatura (aumento 200x) (Wang *et al.*, 2011).

Na sinterização com a mistura hematítica, o teor de ferrita aumentou e o seu tamanho de cristal cresce gradualmente a partir da zona de pré-aquecimento até a zona de alta temperatura. Mais ferrita foi produzida na zona de pré-aquecimento em comparação com o processo de sinterização com a magnetita. Na zona de combustão os cristais formados foram pequenos. Ao mesmo tempo, uma grande quantidade de hematita tinha sido reduzida a Fe_3O_4 na zona de combustão, que foram reoxidadas a

Fe_2O_3 na zona de alta temperatura. Ali, uma grande quantidade adicional de ferrita foi produzida. Isso desempenha um papel importante no estágio de solidificação do processo de sinterização de hematita, por conseguinte, mas não são óbvias em comparação com o processo de sinterização da magnetita. A quantidade de ferrita produzida na sinterização da hematita foi notavelmente maior do que a produzida com magnetita. As microestruturas das amostras tomadas a partir de cada zona são mostradas na Figura 3.9 (Wang *et al.*, 2011).

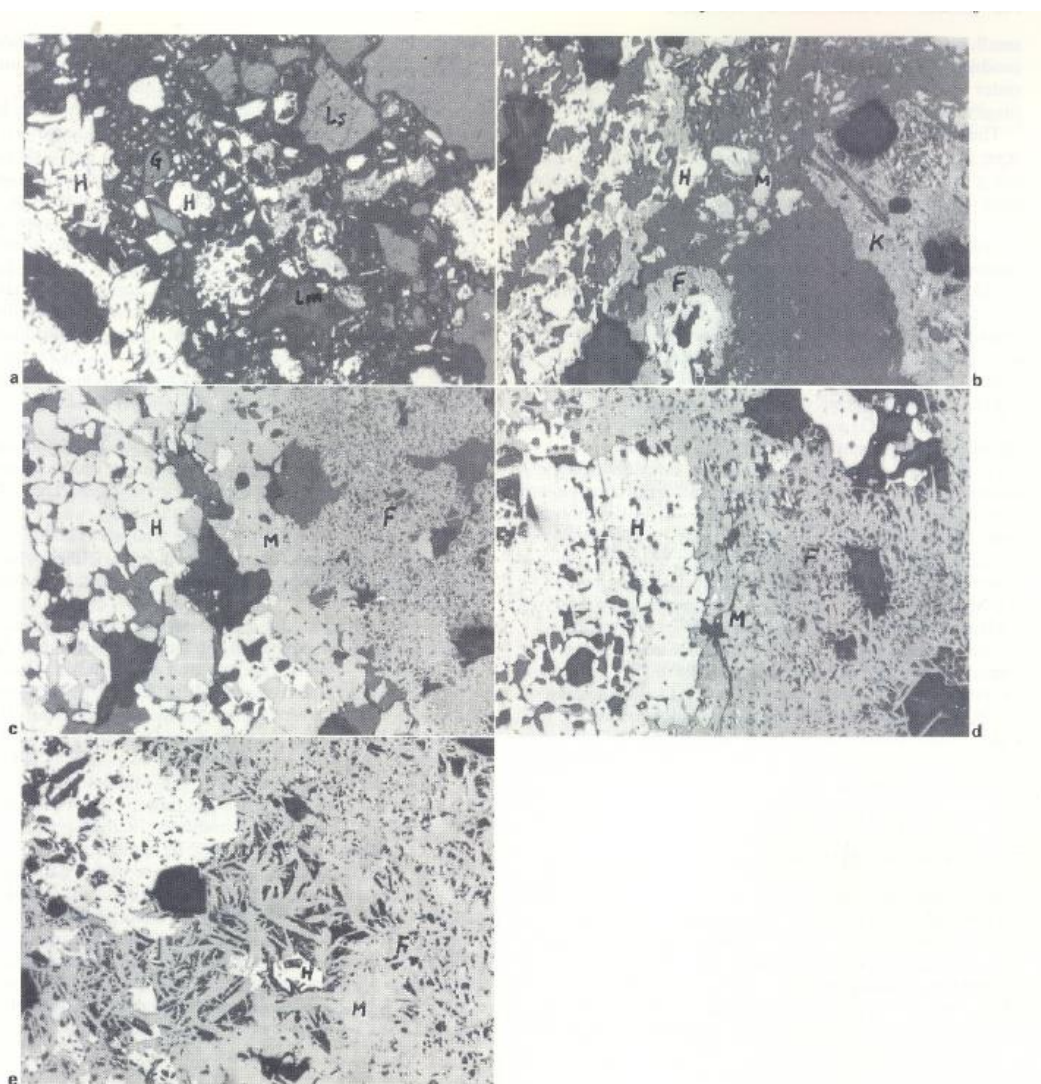


Figura 3.9. Fotomicrografias de microscopia óptica de luz refletida. M-magnetita, H-hematita, F-ferrita, L-larnita, V-fases vítreas, LS-limestone, Lm-cal, K-coque, G-ganga. (a) camada compacta da mistura (aumento 100x), (b) zona de pré-aquecimento (aumento 200x), (c) zona de combustão (aumento 200x), (d) estágio final oxidação a alta temperatura (aumento 200x), (e) estágio final oxidação a alta temperatura (aumento 200x) (Wang *et al.*, 2011).

3.5. Efeito da temperatura na formação de fases

Zhang *et al.* (2012) estudaram o efeito da temperatura sobre a formação de fases em aglomerados utilizando minério magnetítico. As amostras de concentrado de ferro foram, respectivamente, sinterizadas a 1160, 1200, 1240, 1280 e 1320 °C. As fotografias microestruturais da amostra sinterizada em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 3.10.

A partir das fotografias da microestrutura, os autores verificaram que a temperatura de sinterização tem um grande efeito sobre a formação de ferrita. Nesta experiência, quando a temperatura se eleva a partir de 1160-1280 °C, o teor percentual de hematita diminui gradualmente, mas o teor de ferrita aumenta gradualmente. Quando a temperatura é de até 1280 °C, o teor de ferrita atinge o máximo (40%) e a magnetita começa a aparecer. Quando a temperatura é mais elevada do que 1280 °C, a ferrita e hematita são rapidamente decompostos em magnetita e a ferrita e hematita só são encontrados em pequenas áreas na borda das amostras sinterizadas a 1320 °C, com teor de magnetita superior a 60% (Zhang *et al.*, 2012).

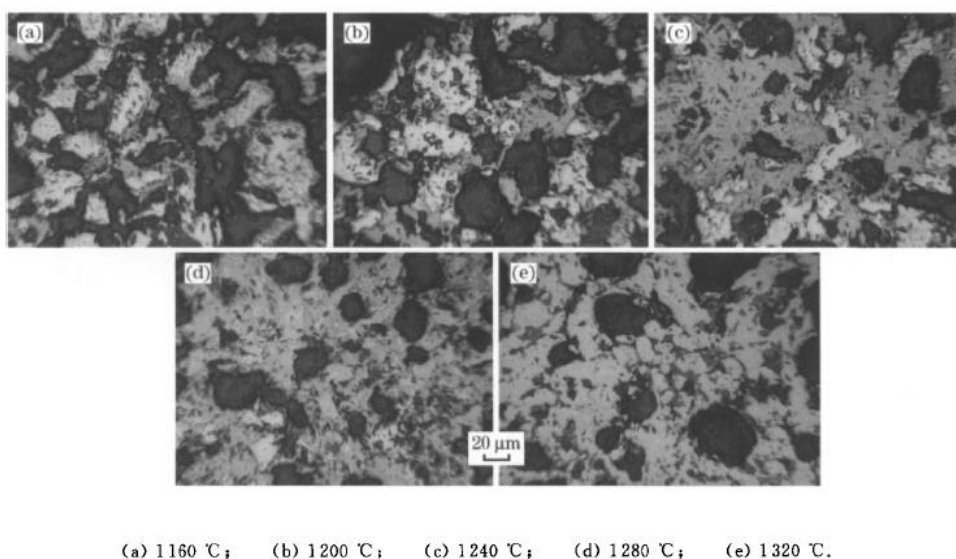


Figura 3.10. Fotomicrografias de microscopia óptica de luz refletida onde são mostradas as microestruturas das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas (Zhang *et al.*, 2012).

3.6. Efeito da basicidade na formação de fases

O efeito da basicidade foi investigado em estudo de Zhang *et al.* (2012) onde foi constatado que ao aumentar a basicidade de 1,6 a 3,2, a ferrita aumenta consideravelmente. Quando a basicidade é menor que 2,8 a ferrita é normalmente

acicular ou colunar, mas se a basicidade é maior do que 2,8, a forma começa a mudar para colunar e placóide, o que é desfavorável para a resistência do sínter. No caso das misturas magnéticas, a basicidade controlada em 2,5 - 2,8 é benéfico para o desenvolvimento de ferritas aciculares.

Os componentes mineralógicos da sinterização com diversas basicidades estão descritos na Figura 3.11. Além disso, a porosidade variou entre 35% e 60%. O conteúdo de hematita e a porosidade não assumiram quaisquer variações óbvias inicialmente, mas diminuíram com o aumento da basicidade, enquanto o conteúdo da ferrita aumentou ligeiramente (Zhang *et al.*, 2012).

Com o aumento da basicidade, mais ferrita, como fase de ligação, preencheu os interstícios entre as partículas; em contrapartida, a porosidade diminuiu. A quantidade da fase vítrea não resultou em mudança óbvia, provavelmente devido ao conteúdo de SiO_2 não ter variado (Figura 3.12).

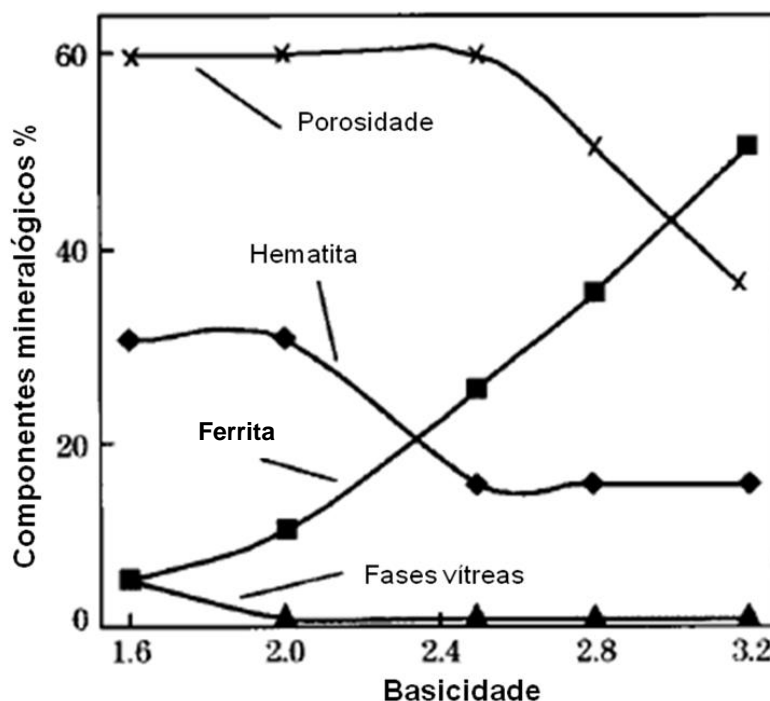


Figura 3.11. Efeito da basicidade sobre a mineralogia das amostras sinterizadas (Zhang *et al.*, 2012).

De acordo com os autores a velocidade de reação em fase sólida de Fe_2O_3 com CaO foi mais elevada do que a de CaO com SiO_2 ou CaO com Al (Zhang *et al.*, 2012).

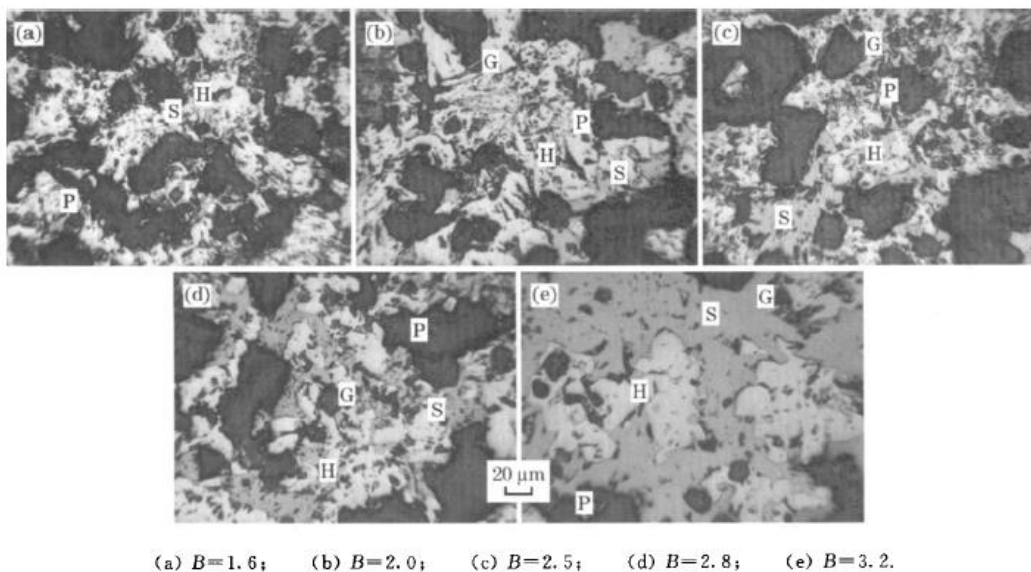


Figura 3.12. Fotomicrografias de microscopia óptica de luz refletida onde são mostradas as microestruturas das amostras sinterizadas com diferentes basicidades. H- Hematita (branco); S-ferrita (cinza), G-Silicatos (cinza escuro), P-poro (preto) (Zhang *et al.*, 2012).

Em relação à decomposição dos óxidos de ferro, Meyer (1980) postula que um aumento na quantidade de CaO favorece a formação de magnetita a partir da hematita (Figura 3.13). O fenômeno pode ser explicado a partir da elevação da temperatura no interior do aglomerado, ocasionado em função da reação exotérmica de formação das calcioferritas que libera calor e favorece a formação da magnetita.

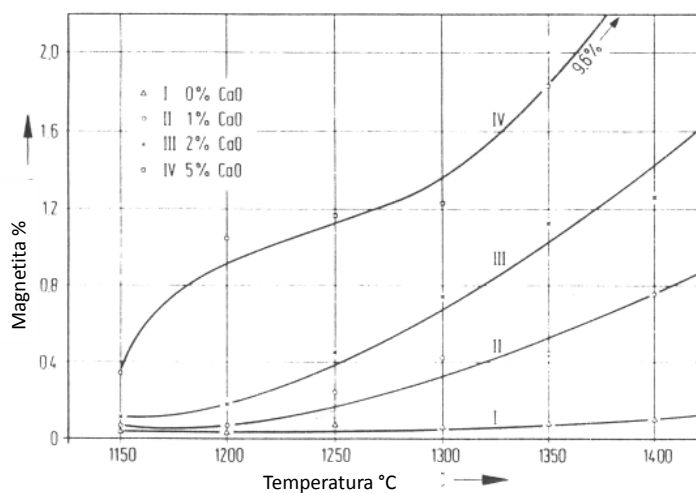


Figura 3.13. Efeito da adição de CaO na decomposição dos óxidos de ferro (Meyer, 1980).

3.7. Microscopia óptica por análise de imagens

A microscopia óptica é bastante usada na caracterização de amostras de aglomerados. Entretanto, a diferença de algumas fases presentes no sinter, isto é, Mg-ferrita, magnetita e alguns tipos de silicoferrita, não é diretamente determinada por esta técnica. A microscopia óptica é baseada na diferença de refletância destas fases. Para uma análise quantitativa mais precisa é necessário o acesso a uma área grande da amostra com boa resolução.

Existem diversos trabalhos na literatura que empregam a microscopia óptica na caracterização da microestrutura do sinter. O estudo da microestrutura associado a resultados microanalíticos é importante na avaliação do sinter, uma vez que estes parâmetros refletem as condições de sinterização, bem como várias características inerentes, as quais são diretamente relacionadas aos minérios de ferro que compõem a mistura de sinterização. Os aspectos microestruturais são associados à resistência mecânica e ao comportamento de redução, os quais são parâmetros críticos na qualidade do sinter industrial (Magalhães *et al.*, 2003).

Alguns grupos de pesquisa vêm trabalhando no desenvolvimento e implantação de técnicas de microscopia óptica digital e análise de imagens, com o objetivo de desenvolver rotinas de caracterização qualitativa e quantitativa de sinter de minério de ferro (Paciornik *et al.*, 2004; Alvarez *et al.*, 2008a, Alvarez *et al.*, 2008b)

A aplicação de análises qualitativas e quantitativas de amostras de sinter de minério de ferro por análises de imagens de microscopia óptica foi investigada (Alvarez *et al.*, 2010). Mosaicos formados por imagens de microscopia óptica com baixa magnificação proporcionam uma ferramenta poderosa na análise qualitativa da amostra como um todo. Alvarez *et al.* (2008a) mostram um mosaico de imagens de microscopia óptica para a determinação da porosidade de um fragmento de sinter industrial e a segmentação das fases presentes neste fragmento (Figura 3.14).

Alvarez *et al.* (2010) propuseram uma metodologia para caracterização microestrutural quantitativa de sínteres por análise de imagens de microscopia óptica. Os resultados obtidos em diferentes resoluções de imagens (obtidos com objetivas de 5x e 20x) são bem semelhantes para fases de hematita, magnetita e ferritas quando comparados a resultados observados pela análise das amostras por difração de raios-X (método de Rietveld). Entretanto, existe uma discrepância alta nos resultados obtidos para

quantificação do silicato nas amostras. A quantificação das fases mineralógicas em amostras de sinteres é possível, uma vez que as mesmas (hematita, magnetita, ferrita e silicato) apresentam diferentes refletâncias e, conseqüentemente, tons de cinza distintos nas imagens, conforme mostrado na Figura 3.15 (Alvarez *et al.*, 2008b).

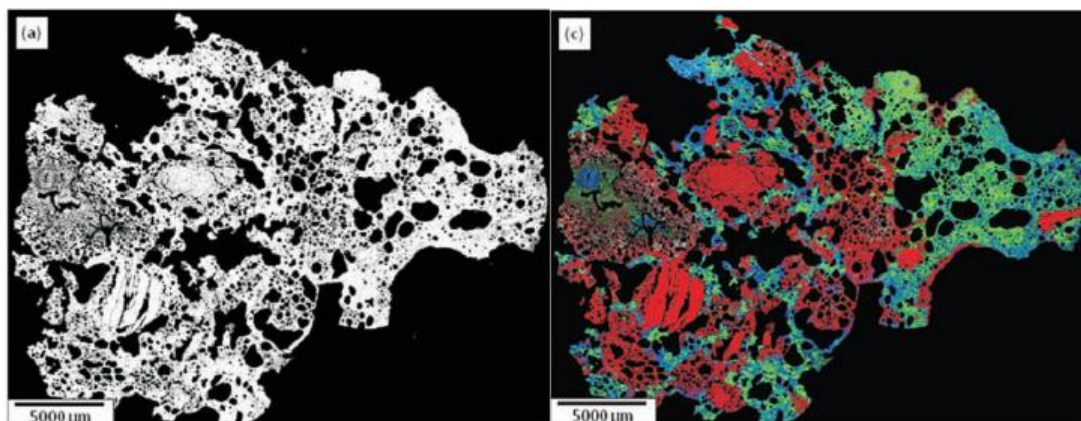


Figura 3.14. Mosaico de imagens de microscopia óptica por luz refletida de um fragmento de sinter industrial mostrando: (a) a porosidade da amostra; e (c) segmentação das fases de hematita (vermelho), magnetita (verde), ferrita (azul), silicato (ciano) e poros (preto) (Alvarez *et al.*, 2008b).

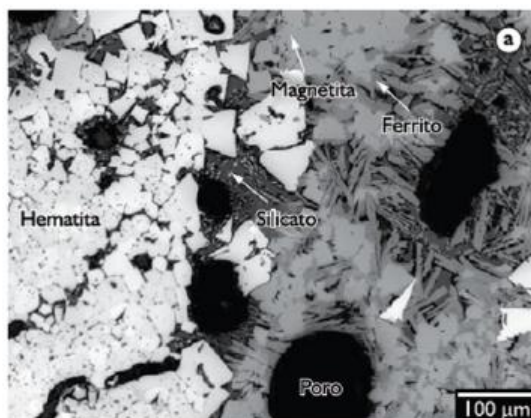


Figura 3.15. Imagem de microscopia óptica por luz refletida e diferenciação das fases de hematita, magnetita, silicato e ferrita por distintos tons de cinza (Alvarez *et al.*, 2010).

4. Procedimento experimental

Os ensaios consistiram em selecionar três minérios com características bem diferentes, preparar misturas de sinterização com cada minério variando-se a basicidade (para evidenciar a formação de escória), produzir pastilhas prensadas, levá-las a um forno irradiante para queima e formação da microestrutura, embuti-las em resina e conduzir ensaios de caracterização microestrutural. Na Figura 4.1 é apresentado um fluxograma simplificado das etapas executadas.

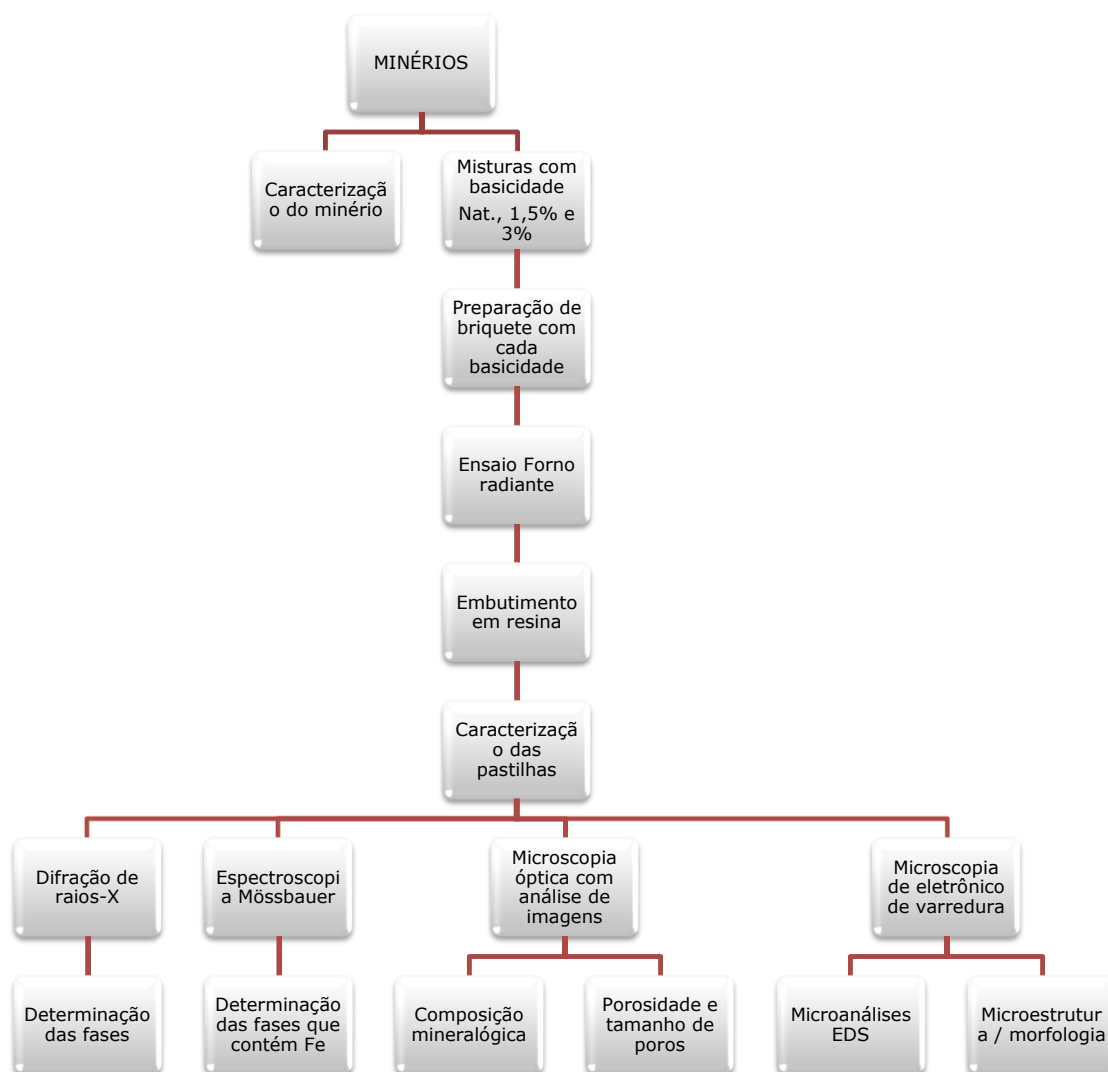


Figura 4.1. Fluxograma com as etapas do procedimento experimental. O fluxo completo de ensaios foi realizado para cada um dos minérios.

4.1. Seleção dos minérios

Para que a influência de cada tipo de minério possa ser observada, foram selecionados três minérios com características químicas, físicas e mineralógicas bastante distintas. Além de características distintas, os minérios selecionados possuem origens diferentes (Figura 4.2): minério hematítico, minério goethítico e minério magnetítico. Na Tabela 4.1 é apresentada a composição química de cada minério.

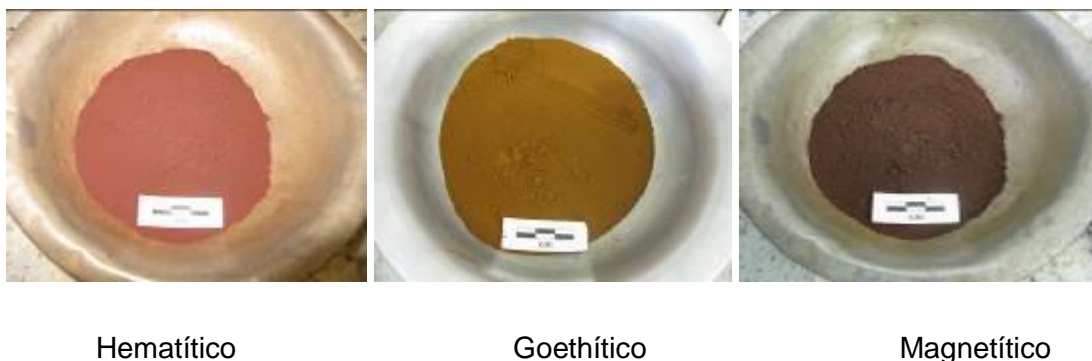


Figura 4.2. Fotografia dos três minérios selecionados para a confecção das pastilhas.

Tabela 4.1. Composição química dos minérios (em %)

	Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Mn	P	TiO ₂	PPC
Minério Hematítico	65,29	-	2,25	1,190	0,045	0,056	0,728	0,025	0,051	2,014
Minério Goethítico	58,07	0,149	5,63	1,410	0,070	0,060	0,030	0,030	0,080	9,930
Minério Magnetítico	61,14	21,130	13,26	0,950	0,560	0,520	0,070	0,020	0,300	-1,090

4.2. Variação da basicidade da mistura

Os minérios foram misturados com cal em escala de bancada. Nessa etapa, foram utilizados três níveis de basicidade diferentes (natural, intermediário 1,5 e alto 3, para que seja possível observar a influência da basicidade na formação das fases fluidas. Como são três minérios e três níveis de basicidades diferentes, foram produzidos ao todo nove misturas.

A basicidade binária foi calculada segundo a equação:

$$B_2 = \% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$$

Dessa forma a basicidade dita natural, refere-se às proporções naturais de SiO_2 e CaO encontradas nos próprios minérios. Nos três casos, a basicidade natural é próxima de zero, conforme demonstrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Basicidade binária natural calculada para cada amostra de minério.

	B₂
Minério Hematítico	0,02
Minério Goethítico	0,01
Minério Magnetítico	0,04

A partir da análise química apresentada na Tabela 4.3, a cal foi adicionada a uma determinada massa de minério para que fossem alcançadas as basicidades binárias desejadas.

Tabela 4.3. Composição química da cal utilizada no trabalho (em %)

	CaO	SiO₂	Al₂O₃	MgO	Fe	P	TiO₂	Mn
Cal	93,10	0,60	0,28	0,78	0,79	0,070	0,017	0,14

A massa de cal misturada com minério foi calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$Massa_{Cal} = \frac{(B_2 * massa_{MF} * \% SiO_{2(Cal)} - massa_{MF} * \% CaO_{MF})}{(\% CaO_{(Cal)} - B_2 * \% SiO_{2(Cal)})}$$

Onde:

B_2 = basicidade binária;

$Massa_{Cal}$ = massa de cal virgem(g) ;

$Massa_{MF}$ = Massa de minério de ferro(g);

$\% SiO_2 (Cal)$ = teor de SiO_2 na cal ;

$\% CaO (MF)$ = teor de CaO no minério de ferro ;

$\% CaO (Cal)$ = teor de CaO na cal ;

$\% SiO_2 (MF)$ = teor de SiO_2 no minério de ferro ;

4.3. Produção de pastilhas prensadas

Todos os minérios foram cominuídos até estarem abaixo de 0,044mm para que possam ser misturados a cal (ajuste da basicidade) e prensados. As nove misturas deram origem a pastilhas cilíndricas prensadas a frio. As pastilhas foram produzidas com as basicidades determinadas. As pastilhas possuem 5mm de altura por 8mm de diâmetro (Figura 4.3). Para a produção das pastilhas, foram utilizados um molde de 8 mm e uma prensa hidráulica ajustada para exercer pressão de 100 MPa por dois minutos. A altura da pastilha é controlada na proporção da massa de material.

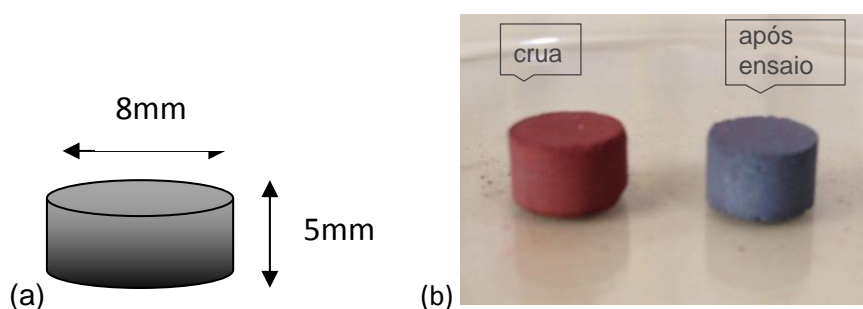


Figura 4.3. Em (a) desenho esquemático da pastilha prensada e em (b) fotografias das pastilhas crua (esquerda) e após o ensaio em forno irradiante (direita).

4.4. Ensaio em forno irradiante

O forno irradiante usa radiação infravermelha como fonte de energia para o aquecimento, o que permite atingir altas temperaturas de forma precisa e em um curto

intervalo de tempo. Isso é obtido refletindo a radiação infravermelha numa superfície de ouro (Figura 4.4).



Figura 4.4. À esquerda é possível observar o detalhe da parte interna do forno, onde a radiação infravermelha é refletida na superfície de ouro e, à direita, uma fotografia do equipamento inteiro.

O forno utilizado neste trabalho é da marca ULVAC e seu modelo é o QHC-E44VHT. Para o funcionamento adequado do forno são necessários alguns periféricos tais como: bomba de vácuo, rotâmetros, controlador de temperatura e sistema de refrigeração. Os parâmetros operacionais do forno irradiante do Centro de Tecnologia de Ferrosos (CTF) da Vale S.A. são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Parâmetros operacionais do forno irradiante QHC-E44VHT.

Temperatura máxima	1700°C
Taxa máxima de aquecimento	20°C/s
Potência	8,0kW
Vazão de gás	100 L/min
Vazão de água de refrigeração	3,0 L/min

As pastilhas de minério prensadas foram levadas ao forno irradiante para serem aquecidas a 1280°C. Para atingir essa temperatura, a configuração do perfil térmico do

ensaio foi realizado de acordo com os parâmetros demonstrados na Tabela 4.5 e na Figura 4.5.

Tabela 4.5. Perfil térmico utilizado no ensaio em forno irradiante

Etapa	1	2	3	4
Temperatura	Temperatura Ambiente-600°C	600°C-1000°C	1000°C-1150°C	1150°C-1280°C
Tempo (mm:ss)	04:00	01:00	01:30	01:00
Gás	Ar sintético (Vazão:1L/min)	N ₂ (Vazão: 1L/min)		
Etapa	5	6	7	8
Temperatura	1280°C-Constante	1280°C-1150°C	1150°C-1000°C	1000°C-Temperatura Ambiente
Tempo (mm:ss)	04:00	02:00	01:30	*
Gás	N ₂ (Vazão:1L/min)	Ar sintético (Vazão: 1L/min)		

** A taxa de resfriamento na etapa 8 não é imposta, ou seja, o resfriamento é realizado de maneira natural.

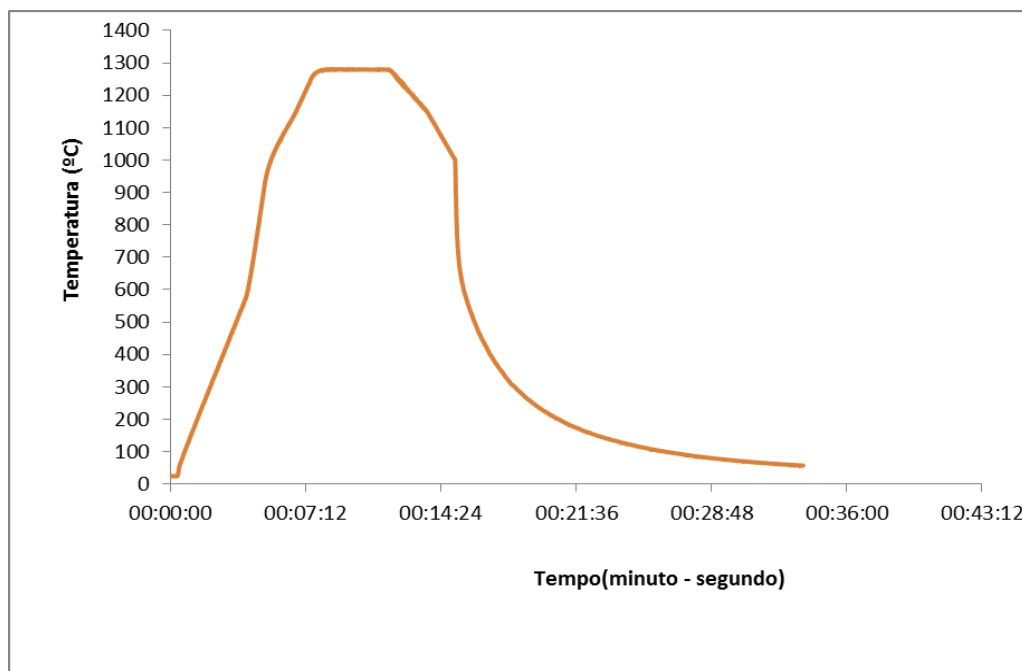


Figura 4.5. Perfil térmico utilizado no ensaio em forno irradiante.

4.5. Análises de caracterização

Os ensaios de caracterização microestrutural incluem a análise em microscópios de luz refletida com analisadores de imagem, microscópio eletrônico de varredura com detectores EDS, difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer.

Para as análises microscópicas foram produzidas seções polidas em resina epóxi ou poliéster, onde três pastilhas de cada mistura foram analisadas. Essa etapa exigiu um cuidado especial com a impregnação dos poros das pastilhas para preservar a microestrutura. As pastilhas foram seccionadas na maior dimensão para que a área de análise seja a máxima possível, conforme exemplificado na Figura 4.6. Ao todo, nove seções foram polidas.

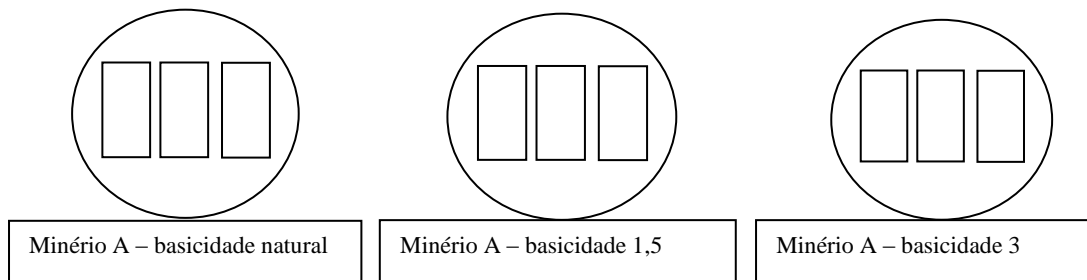


Figura 4.6. Desenho esquemático da montagem dos embutimentos.

- *Microscopia óptica com análise de imagens*

Foi utilizado um microscópio de luz refletida da marca Carl Zeiss modelo AxioImager Z2m, com analisador de imagens e softwares de tratamento. Procedimentos internos de análise de imagens do CTF foram utilizados para determinar a composição mineralógica, porosidade total e tamanho de poros além da descrição microestrutural geral das pastilhas.

- *Microscopia eletrônica de varredura MEV*

Foi utilizado um microscópio da marca Carl Zeiss modelo EVO MA15, acoplado com detector EDS INCA X-Sight da Oxford Instruments, Modelo 6650 com 10mm² de área de detecção, janela ATWZ e resolução de 137eV a 5,9keV e controlado pelo software INCA. Nesse equipamento foi possível realizar imagens de detalhe das microestruturas e investigar a composição química de cada fase.

- *Difração de raios-X*

A difração de raios-X foi útil na identificação de fases formadas na escória, como por exemplo os silicatos. As análises para identificação de fases por difração de raios-X, pelo método do pó, foram realizadas em um equipamento da marca PANalytical, modelo Empyrean, nas seguintes condições experimentais: tubo de raios-X de Co (40kV/40mA), com passo de $0,013^\circ$ (2θ), tempo de contagem de 97,9s usando o detector modelo PIXcel3D e fenda automática, no intervalo de 5° a 80° (2θ). A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras, ou seja, interpretação qualitativa do difratograma, foi executada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF-2 (ICDD, 2011) usando o software HighScore Plus 3.0e.

- *Espectroscopia Mössbauer*

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada na identificação de ferritas formadas em aglomerados de minérios de ferro⁽³⁶⁾. Os espectros Mössbauer foram coletados em equipamento da Wissel, à temperatura ambiente (298 K), em um espectrômetro operando em modo de aceleração constante com sinais de referência triangulares, usando-se uma fonte de ^{57}Co difundida em uma folha de Rh. A acumulação dos dados foi feita com um analisador multicanal com 1024 canais e intervalo de velocidade de -11mm/s a $+11\text{mm/s}$. A calibração do espectrômetro é feita pela coleta do espectro do ferro metálico à temperatura ambiente. O ajuste dos espectros é realizado computacionalmente usando linhas Lorentzianas ou distribuição dos parâmetros hiperfinos quando necessário. Os resultados numéricos dos ajustes são reportados como os parâmetros hiperfinos, os quais são o campo magnético hiperfino (B_{hf}) que é dado em T, área subespectral relativa (RA) em %, o desdobramento quadrupolar ($2\epsilon Q$, ΔE_Q) e desvio isomérico (δ) que são dados em mm/s. Os desvios isoméricos são dados em referência ao ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$) à temperatura ambiente.

5. Apresentação dos resultados

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos minérios e das pastilhas. Para facilitar o entendimento, o capítulo foi estruturado em subcapítulos, um para cada classe de amostra, onde são apresentados os resultados organizados por técnicas analíticas.

No primeiro subcapítulo são apresentados os resultados de caracterização dos minérios. Os resultados foram agrupados por técnicas analíticas: microscopia óptica, microscopia eletrônica, Espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X.

Da mesma forma, nos subcapítulos seguintes, são apresentados os resultados das obtidos com as mesmas técnicas analíticas empregadas na caracterização das pastilhas queimadas, após ensaio em forno irradiante, com diferentes composições (pastilha hematítica, goethítica e magnetítica) e diferentes basicidades.

5.1. Caracterização dos minérios

A caracterização dos minérios foi realizada com o intuito de determinar a composição mineralógica e parâmetros microestruturais dos minérios empregados no estudo. As técnicas de caracterização foram as mesmas utilizadas para as pastilhas prensadas: microscopia óptica, microscopia eletrônica, espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X.

5.1.1. Microscopia óptica

A análise dos minérios por microscopia de luz refletida confirmou o forte aspecto mineralógico pretendido na seleção das amostras. A amostra de minério hematítico é constituída por 89% de hematita, enquanto o minério goethítico possui 83% de goethita e a amostra magnetítica contém 77% de magnetita. A mineralogia quantitativa obtida ao microscópio é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Mineralogia com % calculada em massa

Amostras	Hematita	Goethita	Magnetita	Quartzo	Gibbsita	Outros
Minério hematítico	89	8	<1	1	<1	-
Minério goethítico	17	83	<1	-	-	-
Minério magnetítico	11	2	77	6	-	4

A análise por microscopia óptica incluiu também a determinação dos tipos morfológicos de hematitas (Tabela 5.2) e as medidas de tamanho de cristal dos óxidos/hidróxidos em cada amostra (Tabela 5.3). Os minérios hematítico e goethítico possuem tamanhos de cristal muito pequenos em função dos tipos de óxidos/hidróxidos presentes (hematita microcristalina e goethita). O minério magnetítico possui cristais maiores com a presença de hematitas granulares.

Tabela 5.2. Tipos morfológicos dos cristais de hematita (em área %)

Amostras	Hematita microcristalina	Hematita lobular	Hematita granular	Hematita lamelar	Martita
Minério hematítico	41	29	-	1	20
Minério goethítico	12	2	<1	<1	1
Minério magnetítico	-	-	6	2	4

Tabela 5.3. Granulação dos cristais de óxidos/ hidróxidos de ferro (em área %)

Amostras	Minério hematítico	Minério goethítico	Minério magnetítico
Óxidos/hidróxidos de Fe			
Muito fina <0,01mm	50	95	2
Fina 0,01 a 0,03 mm	50	5	6
Média 0,04 a 0,11 mm	-	-	6
Grossa 0,12 a 0,22 mm	-	-	-
Muito grossa >0,22 mm	-	-	-
Tamanho médio (mm)	0,01	0,01	0,04
% magnetita nos minérios de Fe	<1	<1	86

O principal constituinte da amostra hematítica é a hematita microcristalina que corresponde a 40% dos óxidos/hidróxidos de ferro. Há também marcante presença de hematitas lobulares e martitas na amostra. Os três constituintes majoritários dessa amostra possuem como características importantes a porosidade elevada e o pequeno tamanho dos cristais, em torno de 0,01mm. As goethitas que se mostraram maciças e preservadas de alteração completam o grupo de minerais principais da amostra. Gibbsita e quartzo foram observados em pequena quantidade na amostra. Na Figura 5.1 é mostrado aspecto geral da amostra hematítica.

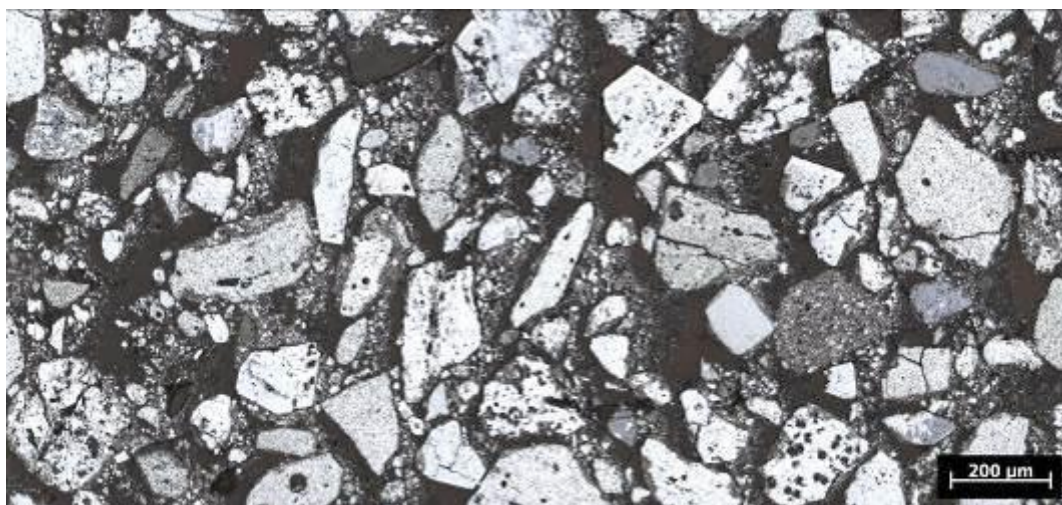


Figura 5.1 – Aspecto geral da amostra de minério hematítica, onde predominam as hematitas microcristalinas.

No minério goethítico foram observadas goethitas com aspectos diferentes. Algumas são maciças sem indícios de alteração ao passo que outras se apresentam com coloração diferente e aspecto terroso, indicando a presença de contaminantes (comumente P, Al, Mn e Si). Ocorrem com frequência nessa amostra agregados terrosos com material fino envolvendo partículas maiores. De forma secundária, observou-se hematita na amostra, principalmente sob a forma de hematita microcristalina e algumas ocorrências de hematita lobular e martita. Os principais minerais dessa amostra (goethita e hematita microcristalina) possuem porosidade alta e tamanho de cristal pequeno (em torno de 0,01mm). Na Figura 5.2 é mostrado o aspecto geral dessa amostra.

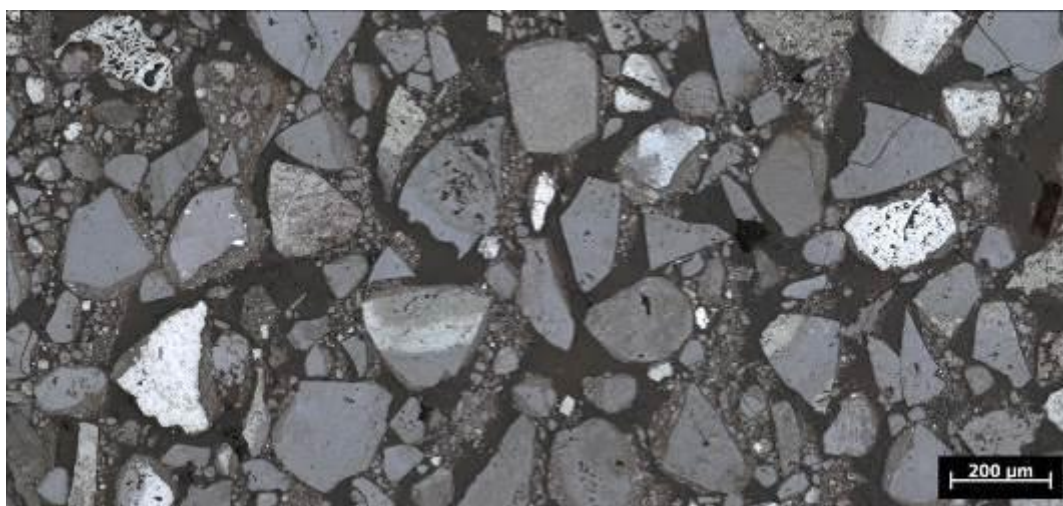


Figura 5.2 – Minério goethítico onde nota-se claramente a predominância das goethitas (cinza).

A magnetita é o principal constituinte da amostra magnetítica. As magnetitas apresentam-se como cristais subeuédricos a euédricos, na maioria das vezes maciços embora possam ocorrer magnetitas com martitização parcial. Minerais secundários como hematitas granulares e lamelares, assim como martita puderam ser detectados nessa amostra. Poucas ocorrências de goethita foram observadas, geralmente em partículas associadas a algum óxido de ferro. O quartzo ocorre com frequência maior nessa amostra do que nas duas amostras anteriores. Apresenta-se tanto como partículas liberadas como pode ocorrer associado a óxidos de ferro em partículas mistas. Além do quartzo, outros minerais transparentes foram observados sem que fosse possível sua identificação. Esses minerais serão identificados pela difração de raios-X. As magnetitas são compactas, conferindo a essa amostra porosidade baixa. Devido ao caráter isotrópico da magnetita, não foi possível medir o tamanho dos

cristais segundo a mesma metodologia aplicada às hematitas. Considerando-se apenas os cristais das hematitas, a amostra possui tamanho de cristal médio em torno de 0,04mm, maior que as demais. Um aspecto geral da amostra magnetítica é mostrado na Figura 5.3.

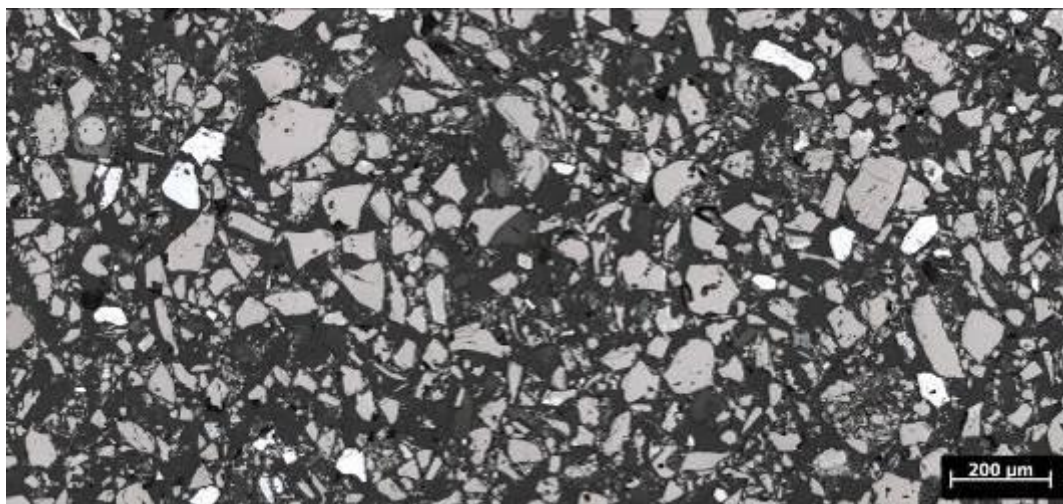


Figura 5.3 – Magnetitas euédricas a subeuédricas predominam na amostra. Hematitas compactas podem ser observadas como minerais secundários.

A análise mineralógica por microscopia óptica evidenciou a clara diferença entre os minérios (Figura 5.4), tanto em relação aos constituintes mineralógicos principais quanto às suas propriedades morfológicas e microestruturais.

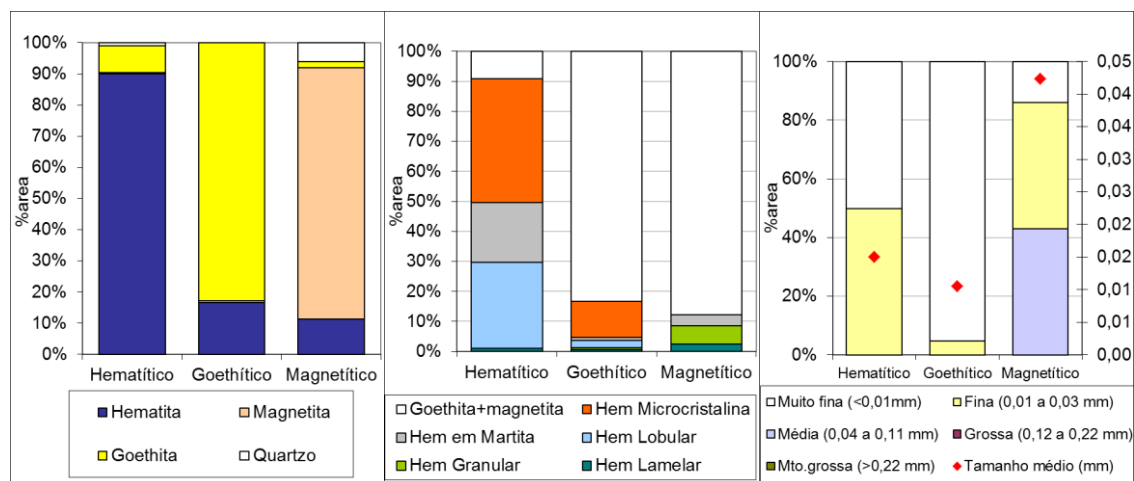


Figura 5.4 – Gráficos com resultados quantitativos de composição mineralógica, morfologia e tamanho de cristal, evidenciam a marcante diferença entre as três amostras.

5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura

As amostras de minério foram observadas ao MEV sem preparação de seções polidas, ou seja, os minérios foram analisados em sua apresentação natural para que fosse possível observar a morfologias das partículas. Todas as imagens foram obtidas com detector de elétrons retroespalhados.

Na amostra de minério hematítico predominam partículas de óxidos de ferro com morfologia bastante porosa e com alta rugosidade. Eventualmente é possível observar partículas de minerais de ganga, provavelmente quartzo ou gibbsita como evidenciado na microscopia óptica, representado na Figura 5.5 pelas partículas escuras.

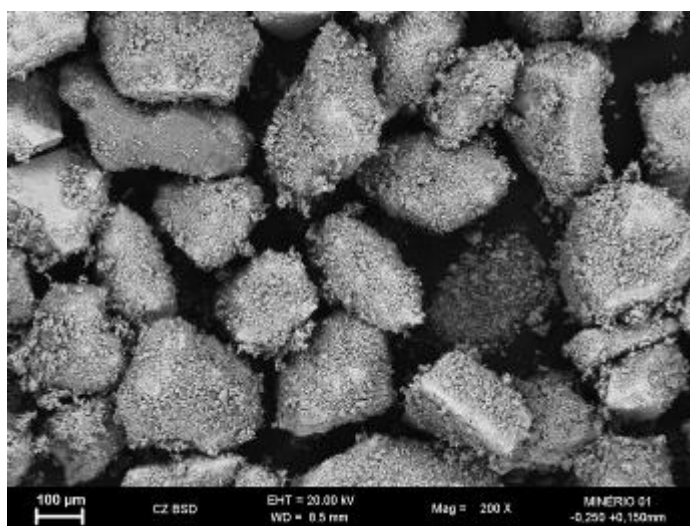


Figura 5.5 – Partículas de óxido de ferro (cinza) na amostra de minério hematítico.

O minério goethítico é constituído principalmente por hidróxido de ferro, que se apresentam com porosidade elevada e grãos rugosos. Na superfície dos grãos é possível observar o caráter de forma botrioidal das goethitas (Figura 5.6). Apesar de possuir uma quantidade minoritária de hematita, não foi possível distinguir as partículas de hematita das de goethita nessa análise.

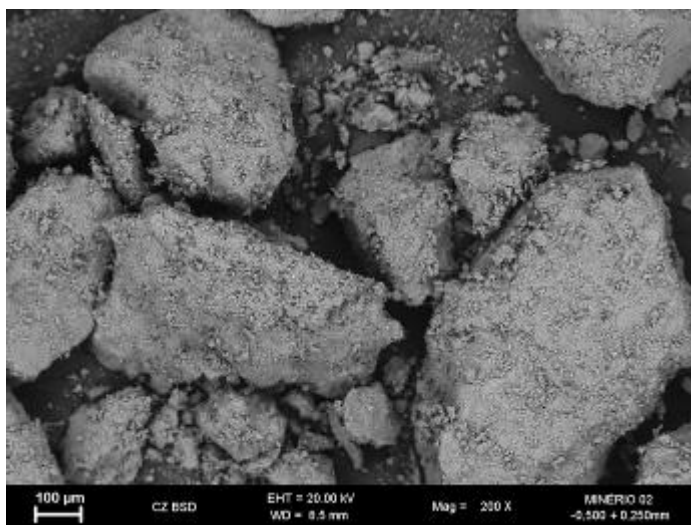


Figura 5.6 – Hidróxidos de ferro da amostra de minério goethítico.

Constituído predominantemente por óxidos de ferro, o minério magnético possui uma quantidade significativa de minerais de ganga, que podem ser observados na Figura 5.7. Os grãos de óxido de ferro são compactos, com baixa porosidade e alta rugosidade.

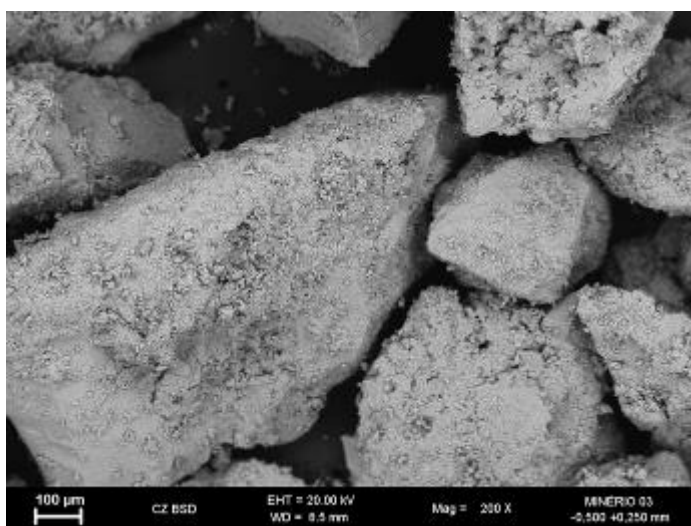


Figura 5.7 – Partículas óxido de ferro na amostra de minério magnético.

5.1.3. Espectroscopia Mössbauer

Pelos espectros Mössbauer das amostras de minério, evidencia-se que as principais fases ferruginosas presentes nas amostras são hematita, goethita e magnetita, contudo a quantidade de cada fase varia conforme a amostra (Tabela 4.4), corroborando o resultado obtido pela microscopia óptica. O concentrado magnetítico apresentou, além dos componentes de magnetita e hematita, dubletos de Fe^{2+} e Fe^{3+} que podem estar associados a íons de ferro na estrutura de silicatos ou outra(s) fase(s) mineral. Contudo, estes dubletos possuem participação minoritária no espectro do concentrado. Os espectros obtidos no ensaio são mostrados nas Figuras 5.8 a 5.10.

Tabela 5.4. Área subspectral relativa (RA em %) obtida no ajuste dos espectros Mössbauer para os diferentes minérios avaliados.

Amostra	Hematita (Fe_2O_3)	Goethita* (FeOOH)	Magnetita** (Fe_3O_4)	Dubleto de Fe^{3+}	Dubleto de Fe^{2+}	Dubleto de Fe^{2+}
Hematítico	88,5	11,5				
Goethítico	20,7	79,3				
Magnetítico	8,4		83,9	3,7	2,0	2,0

Nota: *O valor de RA para a goethita corresponde à soma das áreas do sexteto e do dubleto desta fase.
**O valor de RA para a magnetita corresponde à soma das áreas dos dois sextetos desta fase.

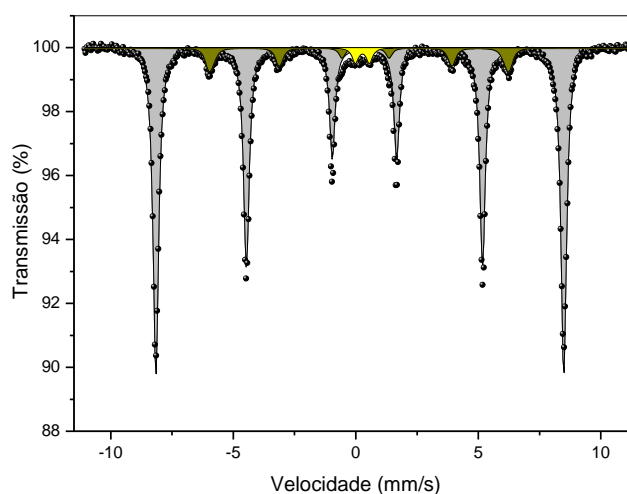


Figura 5.8 -Espectro Mössbauer da amostra de minério hematítico. Hematita (cinza), goethita (amarelo claro e escuro).

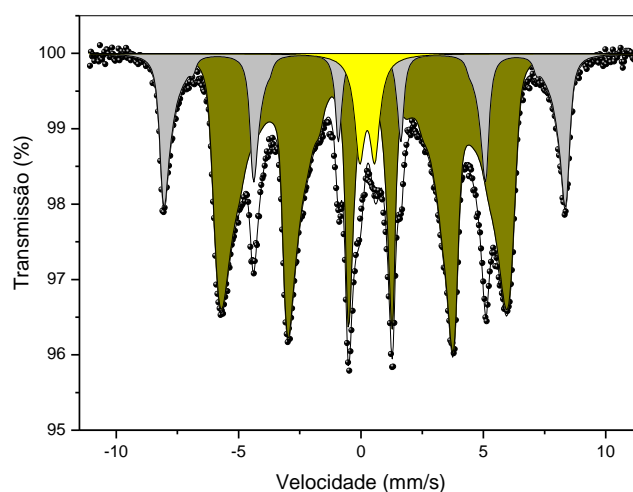


Figura 5.9 -.Espectro Mössbauer da amostra de minério goethítico. Hematita (cinza), goethita (amarelo claro e escuro).

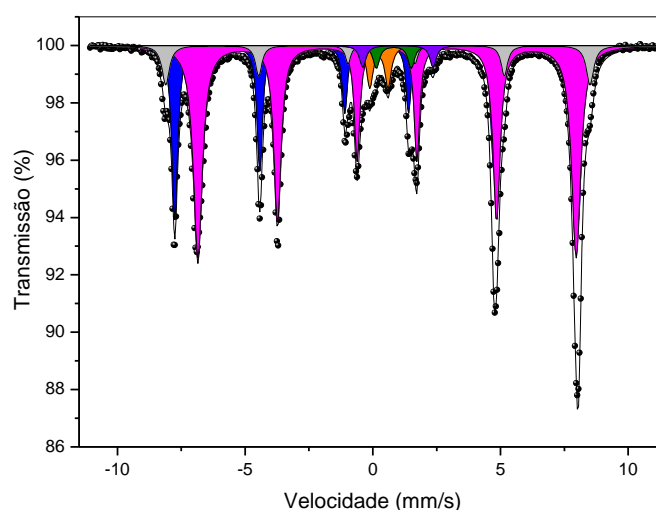


Figura 5.10 – Espectro Mössbauer da amostra de minério magnetítico. Hematita (cinza), magnetita (azul e rosa), dubleto de Fe^{3+} (laranja), dubletos de Fe^{2+} (verde e roxo).

5.1.4. Difração de raios-X

Além de confirmar as fases principais de cada minério (Tabela 5.5), a análise dos difratogramas de raios-X (Figuras 5.11 a 5.13) auxiliou na identificação das fases minoritárias presentes principalmente na amostra do minério magnetítico.

Tabela 5.5. Fases cristalinas presentes nas amostras de minério, conforme determinado pela difração de raios-X.

Amostras	Fases							
	Hematita	Goethita	Magnetita	Quartzo	Gibbsita	Cordierita	Gipsita	Dolomita
Hematítico	x	x		x	x			
Goethítico	x	x		x				
Magnetítico	x		x	x		p	p	p

Nota: x = presente; p = provável

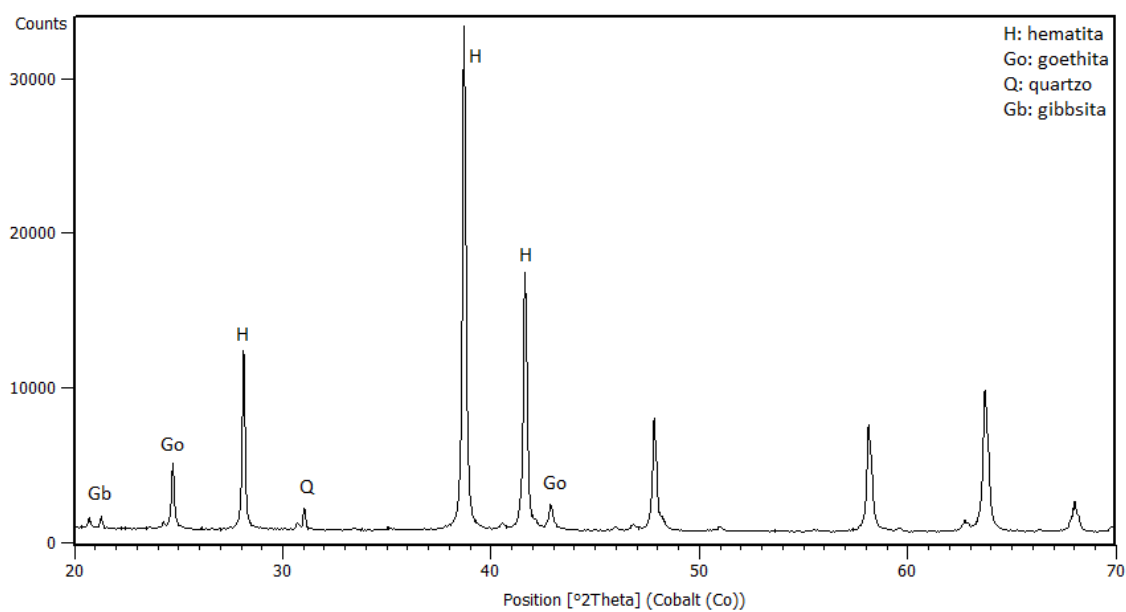


Figura 5.11 - Difratograma de raios-X da amostra hematítica.

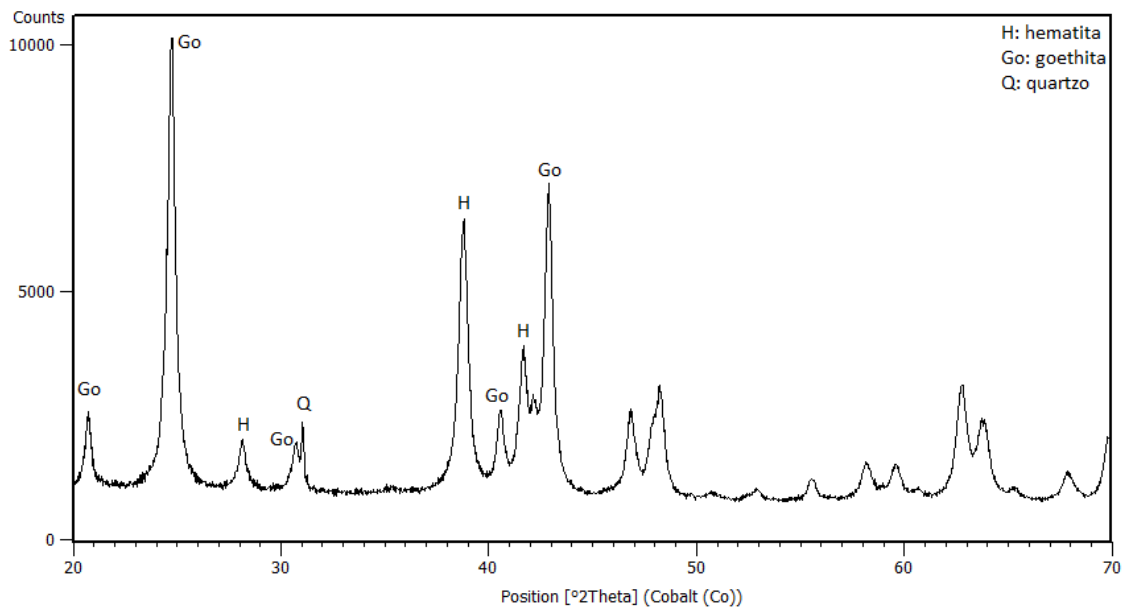


Figura 5.12– Difratoograma de raios-X da amostra goethítica.

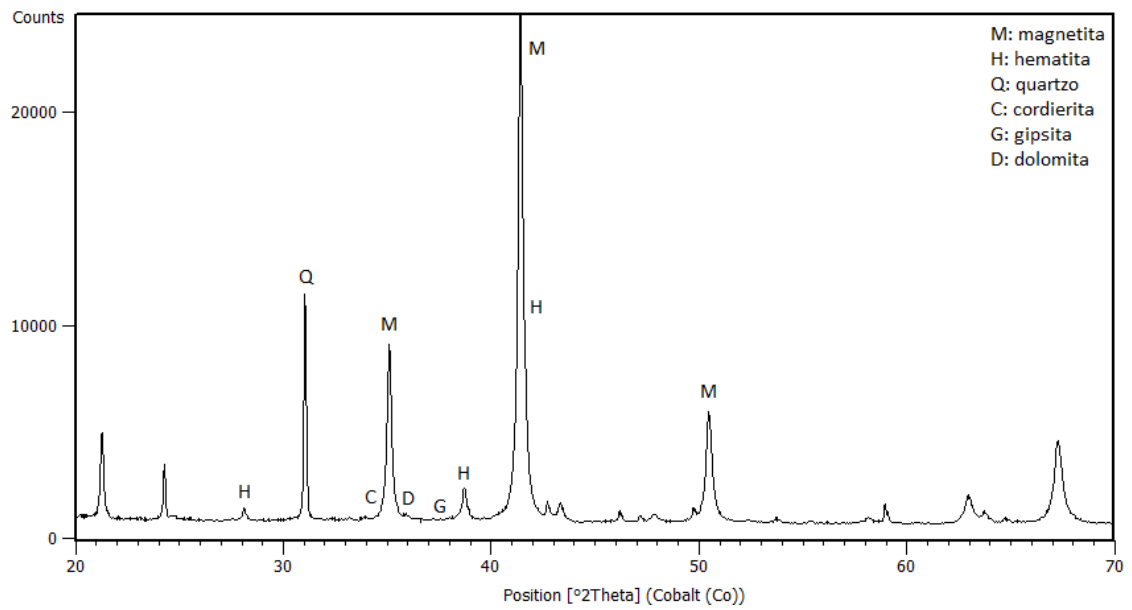


Figura 5.13– Difratoograma de raios-X da amostra magnético.

5.2. Caracterização das pastilhas hematíticas

5.2.1. Microscopia óptica

- *Basicidade natural*

A seguir são apresentados os resultados quanto à constituição e microestrutura das pastilhas prensadas após o ensaio no forno irradiante (FR). Foram analisadas as triplicatas geradas no ensaio (E1, E2 e E3).

Na Figura 5.14 é mostrado um painel com as microestruturas em detalhe obtidas na parte central de cada briquete produzido com basicidade natural. Nota-se que a microestrutura é composta basicamente por grãos de hematitas com variados tamanhos em contato uns com os outros.

Na Tabela 5.6 é apresentada a proporção de fases para cada repetição e o valor médio com o desvio padrão para a pastilha com basicidade natural. A baixa dispersão dos resultados parciais (E1, E2 e E3) aponta para a estabilidade do experimento e consistência dos resultados. Em todas as pastilhas predomina amplamente a hematita.

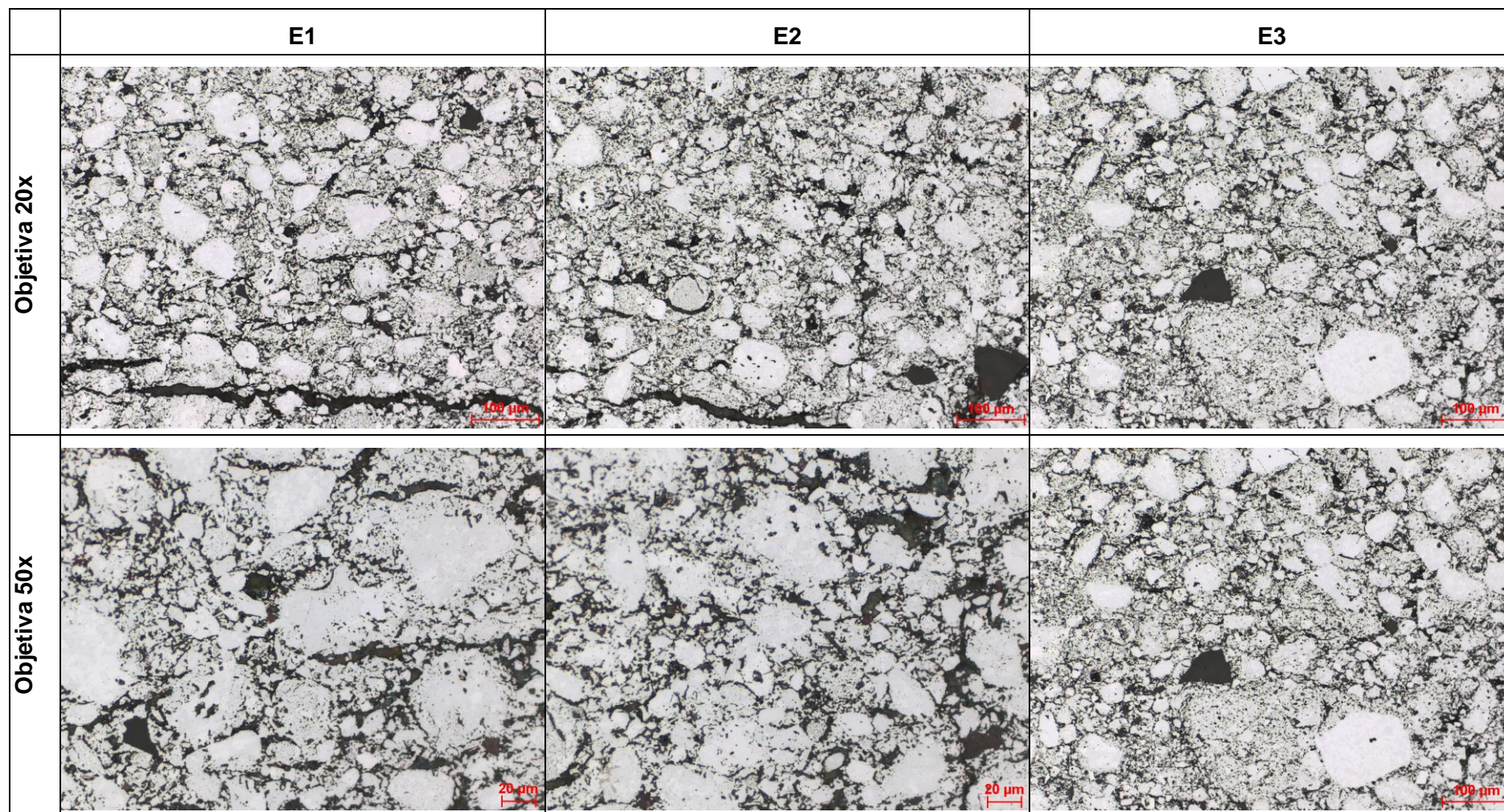


Figura 5.14 – Detalhe da microestrutura das pastilhas hematíticas com basicidade natural. Imagens obtidas na porção central das mesmas.

Tabela 5.6. Proporção das fases nas pastilhas de minério hematítico com basicidade natural após ensaio no FR (% em área).

Amostra	Silicatos	Ferritas	Magnetita	Hematita
Hematítico - natural (média dos valores)	4,9	0,2	0,2	94,7
E1	4,4	0,2	0,2	95,2
E2	5,2	0,2	0,2	94,4
E3	5,2	0,2	0,2	94,4
Desvio padrão	0,5	0,0	0,0	0,5

A porosidade média determinada para a pastilha hematítica com basicidade natural foi de 1,8%. Os resultados da quantificação da porosidade por análise de imagens estão apresentados a seguir. Foram considerados poros acima de 30 μ m e estabelecidos parâmetros de fechamento de contorno para evitar a inclusão e quantificação das trincas como poros. O mapa de poros gerados na amostra está mostrado na Figura 5.15.

Na Figura 5.16 são apresentados os mosaicos de imagens capturados ao microscópio óptico (à esquerda) e a imagem correspondente com falsa cor (à direita), representando a distribuição de fases a partir da análise de imagens por faixa tonal. Praticamente toda a pastilha é coberta pela cor cinza, que representa a hematita.


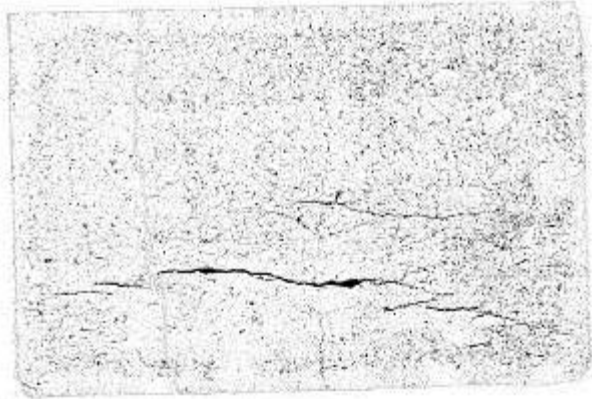
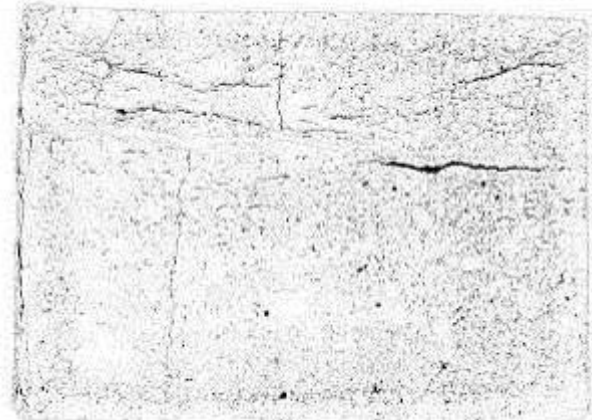
Hematítico natural	E1 2,6%	
	E2 1,6	
	E3 1,2%	
	Média	1,8%

Figura 5.15 – Mapa dos poros das pastilhas hematíticas com basicidade natural (% área).

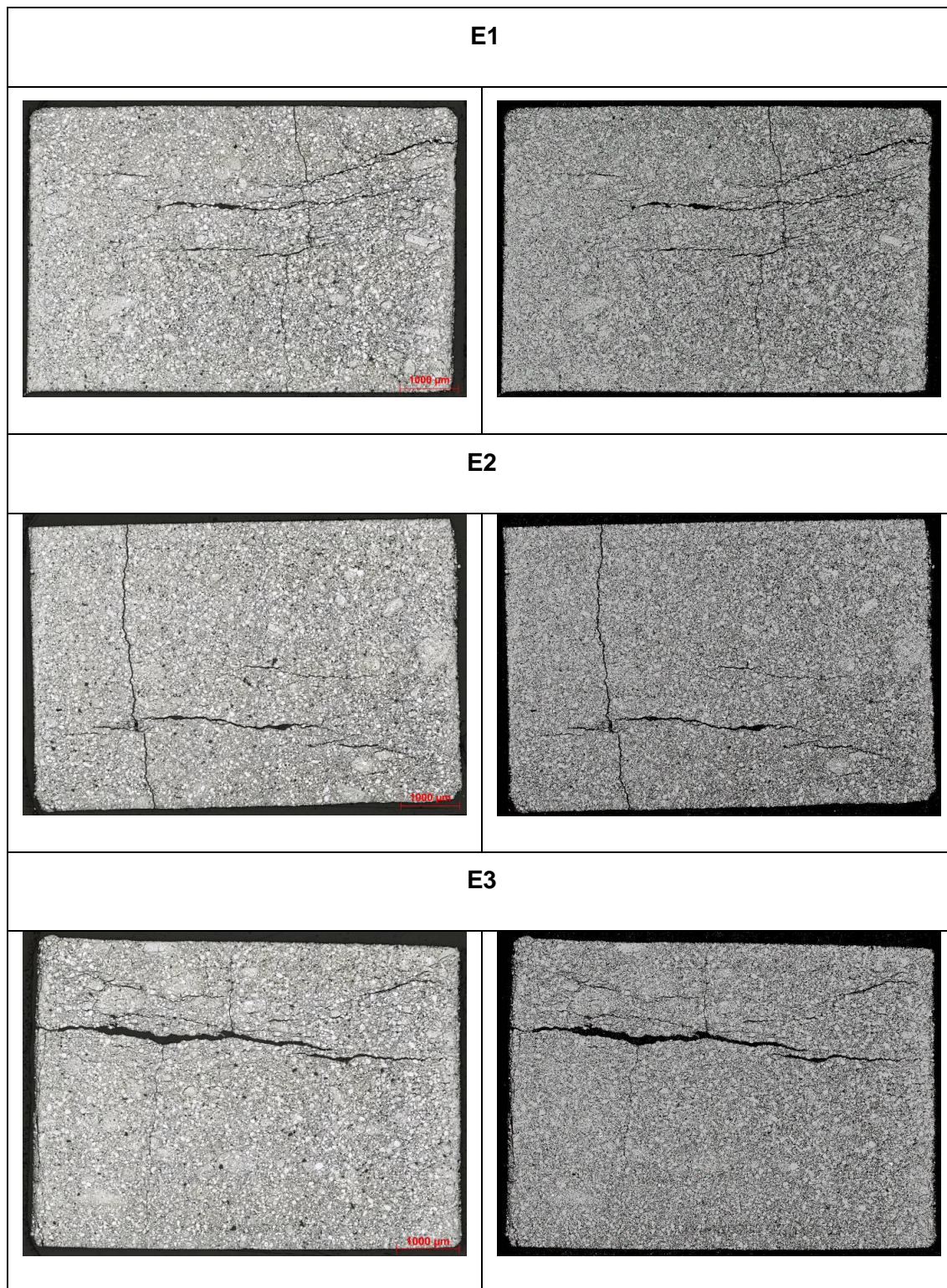
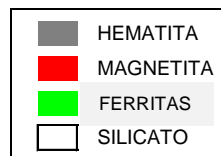


Figura 5.16 – Mosaicos das pastilhas hematítico com basicidade natural no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.



- *Basicidade 1,5*

Na Figura 5.17 é mostrado um painel com as microestruturas em detalhe obtidas na parte central de cada briquete produzido com basicidade 1,5. Diferentemente da amostra anterior, a microestrutura formada a partir da mistura com essa basicidade apresenta fases de escória conectando grãos de hematita.

Na Tabela 5.7 são apresentados a proporção de fases para cada repetição e o valor médio com o desvio padrão para a pastilha com basicidade 1,5. Formaram-se cerca de 10% de fases de escória (ferritas+silicato), certamente em função do aumento da basicidade na mistura.

Tabela 5.7. Proporção das fases nas pastilhas de minério hematítico com basicidade 1,5 após ensaio no FR (% em área).

Amostra	Silicatos	Ferritas	Magnetita	Hematita
HEMATÍTICO - 1.5 (média dos valores)	3,2	7,6	4,9	84,3
E1	3,6	8,3	4,9	83,2
E2	3,0	7,1	5,0	84,8
E3	2,9	7,3	4,9	85,0
Desvio padrão	0,4	0,6	0,1	1,0

A porosidade determinada para a pastilha hematítica com basicidade 1,5 foi de 6,5%. Os mapas de poros gerados nas pastilhas e os resultados da quantificação da porosidade por análise de imagens estão apresentados na Figura 5.18.

Na Figura 5.19 são apresentados os mosaicos de imagens capturados ao microscópio óptico (à esquerda) e a imagem correspondente com falsa cor (à direita), representando a distribuição de fases a partir da análise de imagens por faixa tonal. É possível notar que, além da área colorida de cinza que representa hematita, há ocorrências localizadas de ferrita representada em verde na análise de imagens.

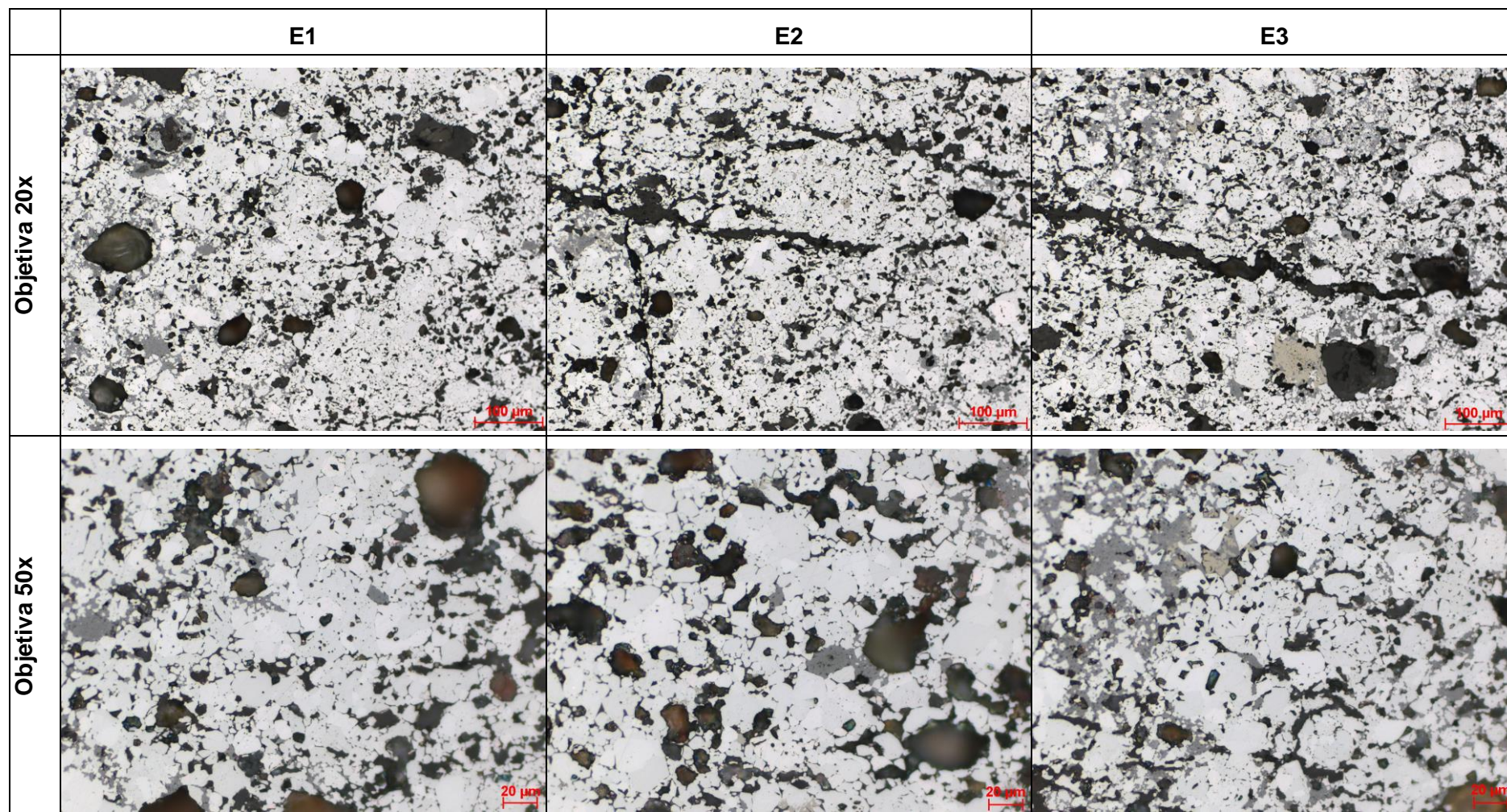


Figura 5.17 – Detalhe da microestrutura das pastilhas de minério hematítico com basicidade 1,5. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas.

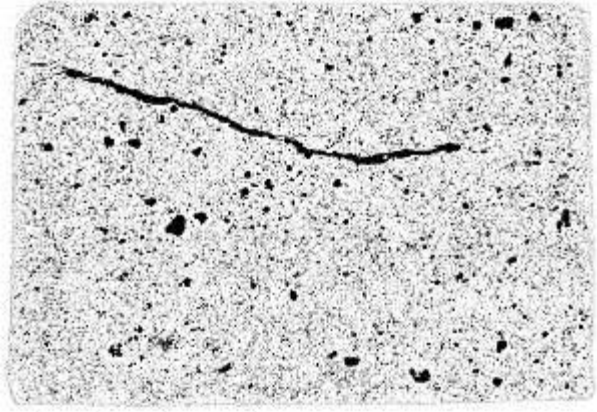
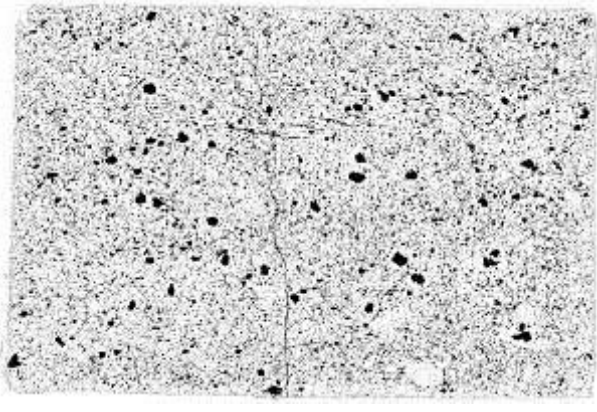
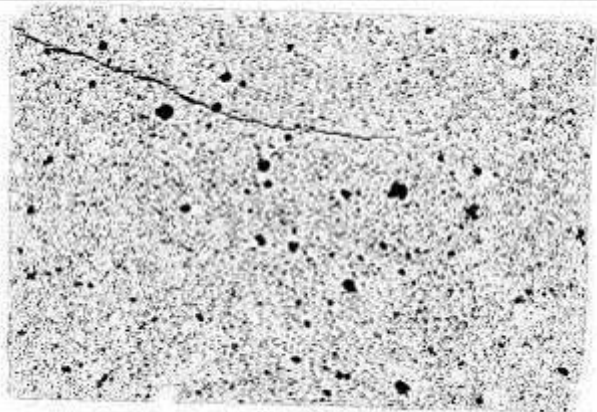
Hematítico 1,5	E1 6,5%	
	E2 6,4%	
	E3 6,7%	
	Média	6,5%

Figura 5.18 – Mapa dos poros das pastilhas hematíticas com basicidade 1,5 (% área).

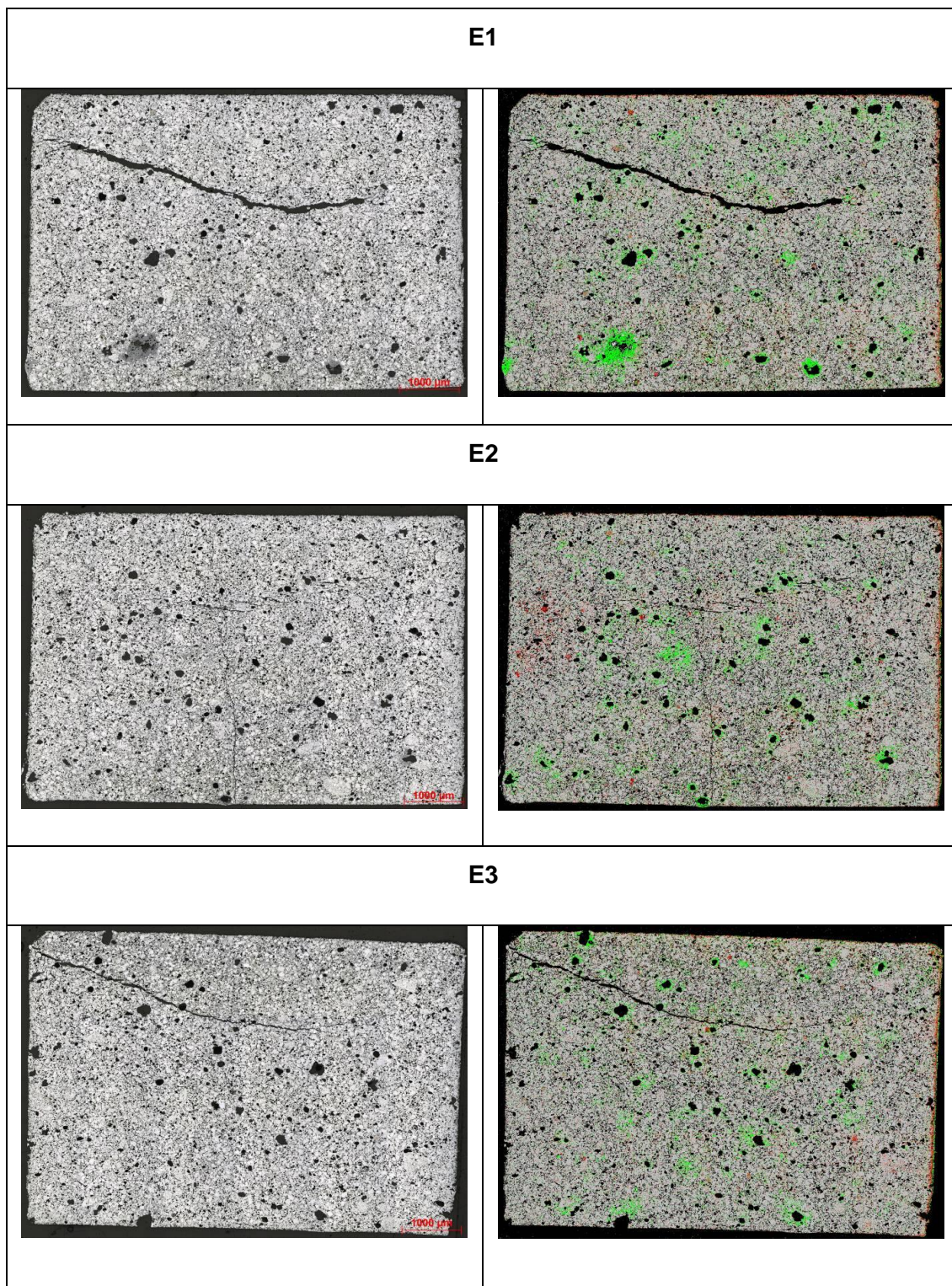
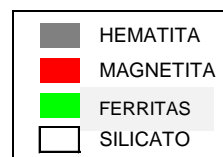


Figura 5.19 – Mosaicos das pastilhas de minério hematítico com basicidade 1,5 no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.



- *Basicidade 3,0*

Na Figura 5.20 é mostrado um painel com as microestruturas em detalhe obtidas na parte central de cada pastilha produzida com basicidade 3. Nesse caso, é possível notar na microestrutura aumento expressivo das fases de escória, ocupando importante papel na matriz da pastilha, consolidando espaços e cimentando grãos de hematita.

Na Tabela 5.8 são apresentados a proporção de fases para cada repetição e o valor médio com o desvio padrão para a pastilha com basicidade 3. Merece destaque a formação expressiva de ferritas e formação de magnetita durante a queima da pastilha.

Tabela 5.8. Proporção das fases nas pastilhas de minério hematítico com basicidade 3,0 após ensaio no FR (% em área).

Amostra	Silicatos	Ferritas	Magnetita	Hematita
HEMATÍTICO - 3 (média dos valores)	5,8	32,2	10,1	51,9
E1	5,2	30,4	8,8	55,6
E2	5,7	29,8	10,2	54,3
E3	6,6	36,4	11,4	45,6
Desvio padrão	0,7	3,6	1,3	5,4

A porosidade determinada para a pastilha hematítica com basicidade 3,0 foi de 9,4%. Os mapas de poros gerados nas pastilhas e os resultados da quantificação da porosidade por análise de imagens estão apresentados na Figura 5.21.

Na Figura 5.22 são apresentados os mosaicos de imagens capturados ao microscópio óptico (à esquerda) e a imagem correspondente com falsa cor (à direita), representando a distribuição de fases a partir da análise de imagens por faixa tonal. Nota-se expressivo aumento das áreas coloridas em verde em função da maior formação de ferritas.

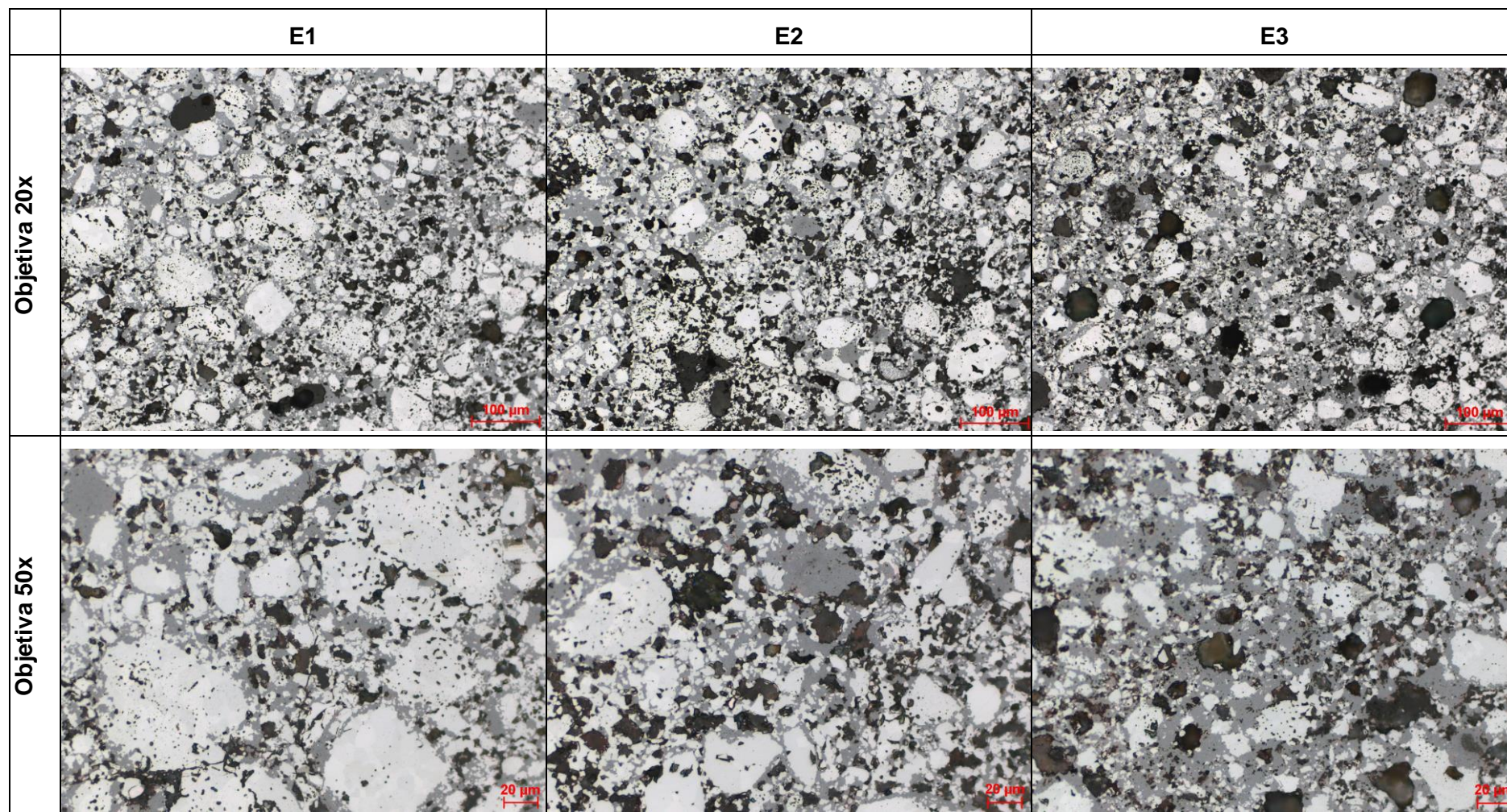


Figura 5.20 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério hematítico basicidade 3. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas.

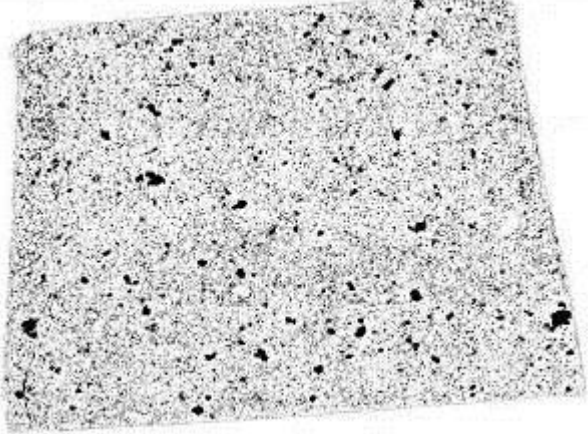
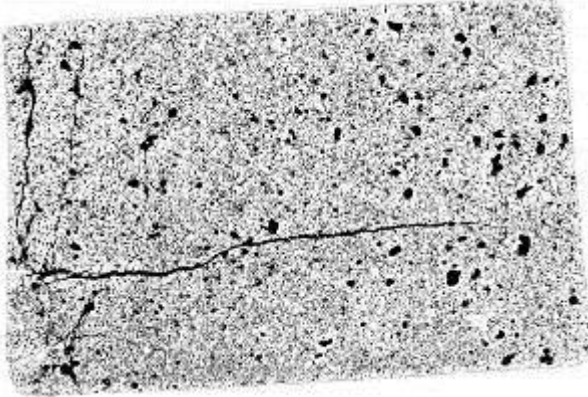
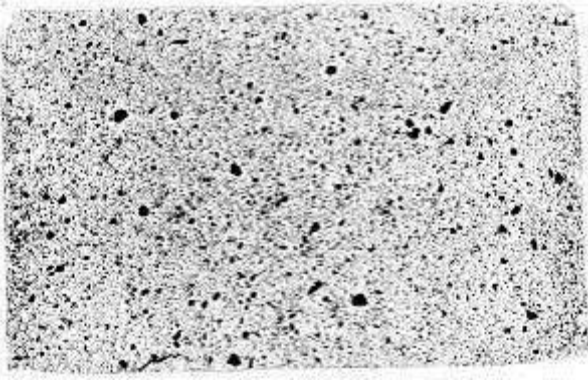
Hematítico 3	E1 6,0%	
	E2 13,2%	
	E3 9,0%	
	Média	9,4%

Figura 5.21– Mapa dos poros das pastilhas hematíticas com basicidade 3,0 (%area).

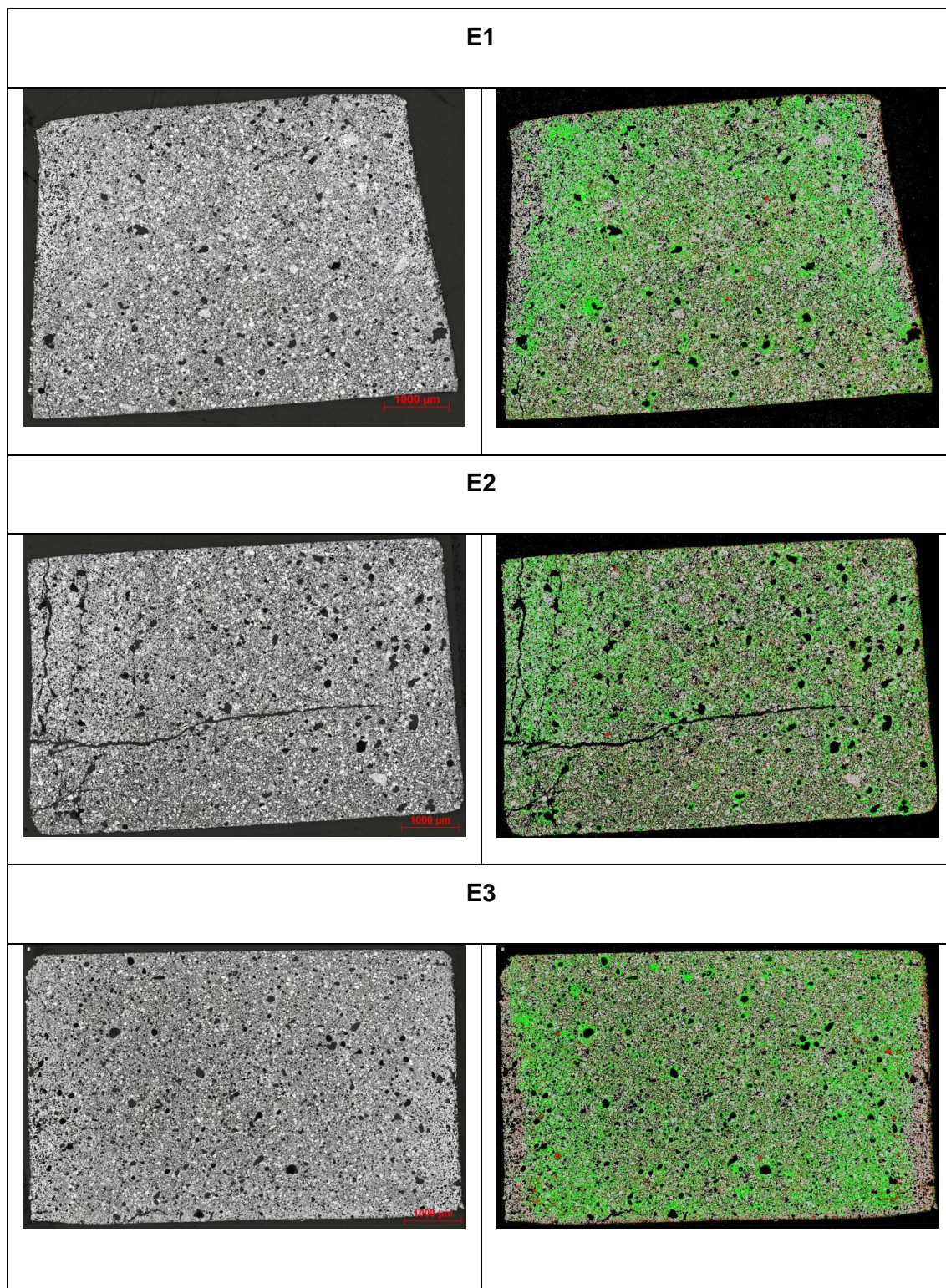
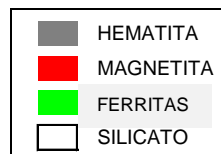


Figura 5.22 – Mosaicos das pastilhas de minério hematítico com basicidade 3 no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.



5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

Conforme visto na microscopia óptica, nas pastilhas com basicidade natural a microestrutura é densa e formada principalmente por óxido de ferro (Figura 5.23). De forma localizada, encontra-se ferritas e/ou silicatos em áreas bem restritas, algumas vezes sugerindo grãos de quartzo ou cal não reagidos.

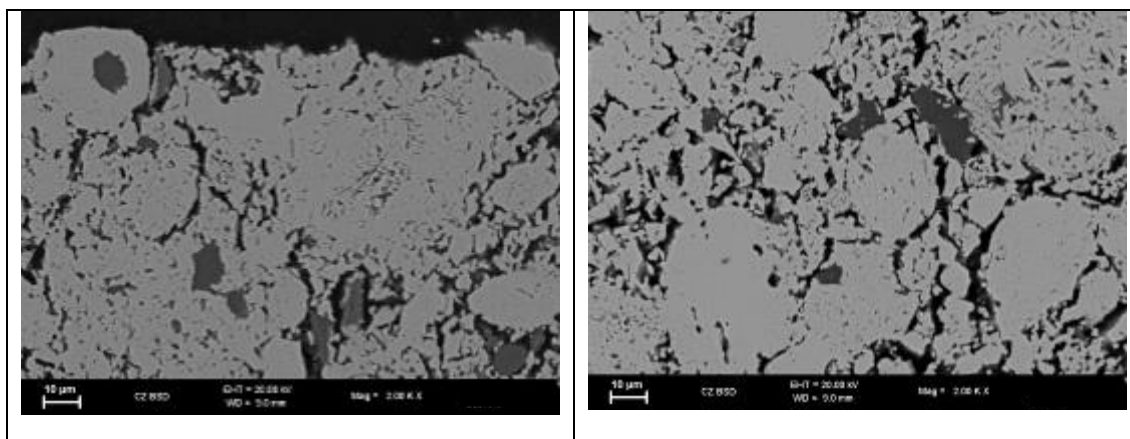


Figura 5.23 – Pastilhas produzidas com minério hematítico e basicidade natural. Microestrutura densa formada principalmente por óxido de ferro.

Com o aumento da basicidade para 1,5, formam-se fases de escórias que permeiam grãos de hematita e concentram-se ao redor de poros (Figura 5.24). Sugere-se que o poro tenha sido formado pelo consumo da cal.

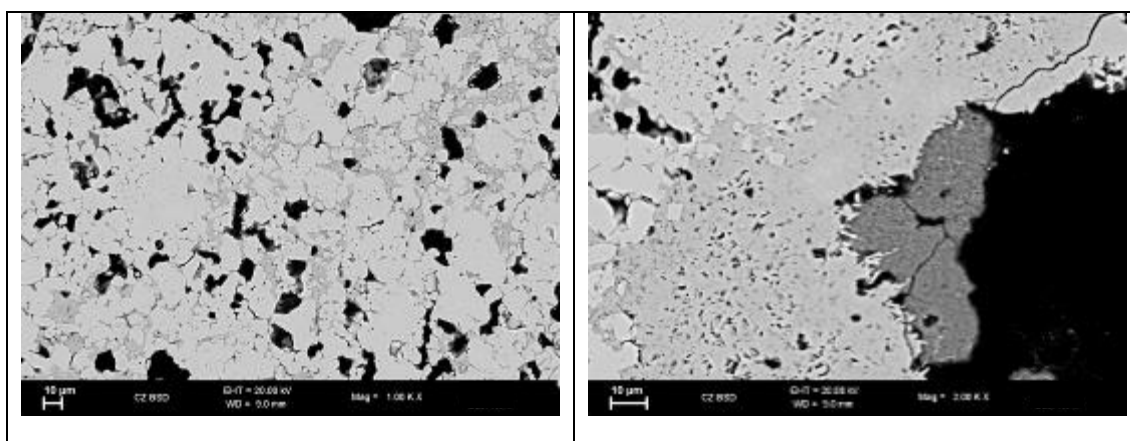


Figura 5.24 – Com basicidade 1,5 as pastilhas de minério hematítico apresentam escória no interior da estrutura e ao redor dos poros.

Com basicidade em 3,0 a escória deixa de se concentrar apenas ao redor dos poros e passa a compor extensas áreas na matriz da pastilha, sustentando os grãos de hematita (Figura 5.25).

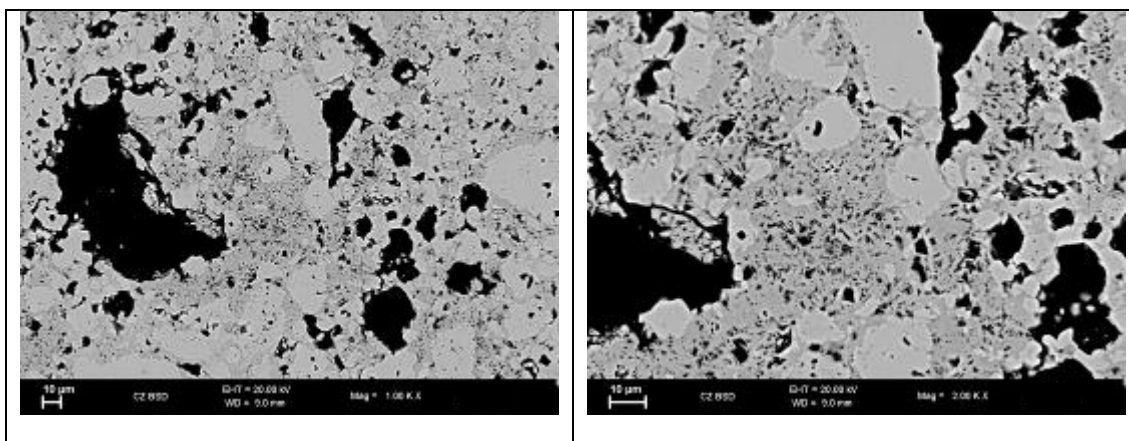


Figura 5.25 – Com o aumento na basicidade a escória passa a se localizar principalmente no interior da estrutura.

5.2.3. Difração de raios-X

Na difração de raios-X das pastilhas de minério hematítico produzidas com diversas basicidades, pode-se notar a presença de diferentes tipos de calcioferritas e silicatos de ferro. A interpretação dos difratogramas (Figuras 5.26 a 5.28) foi sumarizada na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Interpretação das fases detectadas nas pastilhas hematíticas

	Basicidade natural	Basicidade 1,5	Basicidade 3
Hematita	x	x	x
Magnetita			
Quartzo	x		x
Cristobalita	x		
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$		x	x
CaFe_4O_6			x
$\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$			x
Ca_2SiO_4		x	x
CaAl_2O_4		x	
$(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$			x

Nota: x=presente; p = provável

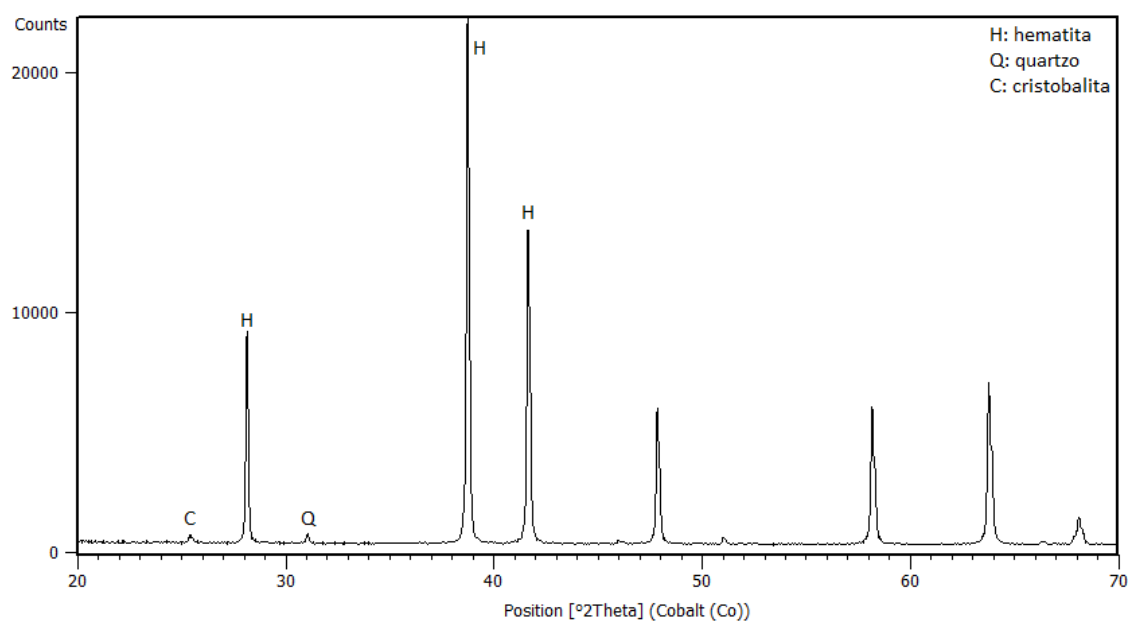


Figura 5.26 – Difratoograma de raios-X da amostra hematítico natural.

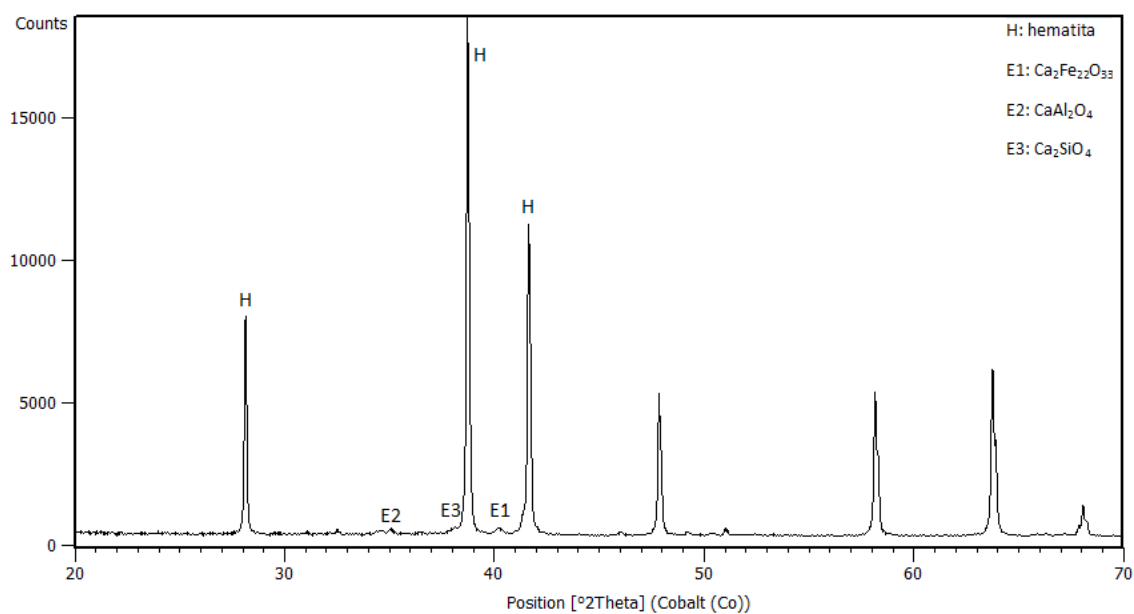


Figura 5.27 - Difratoograma de raios-X da amostra hematítico (B = 1,5).

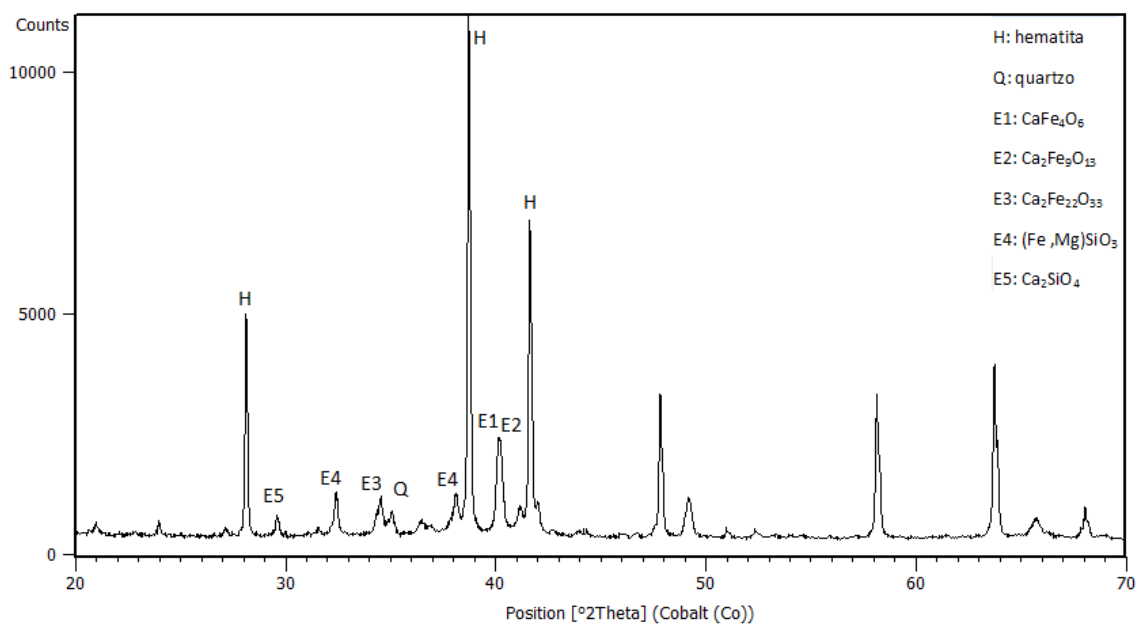


Figura 5.28 – Difratoograma de raios-X da amostra hematítico (B = 3,0).

5.2.4. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros das pastilhas produzidas com minério hematítico (Figuras 5.26 a 5.28) mostraram a presença dos seguintes componentes:

- (i) um sexteto com parâmetros hiperfinos característicos de hematita ($B_{\text{hf}} = 51,7\text{T}$ e $\delta = 0,36\text{mm/s}$).
- (ii), (iii) dois sextetos atribuídos à magnetita ($B_{\text{hfA}} = 49,5\text{T}$ e $B_{\text{hfB}} = 46,0\text{T}$);
- (iv) um dubleto com parâmetros indicativos da presença de calcioferrita ($\Delta E_{\text{Q}} = 0,70\text{mm/s}$ e $\delta = 0,31\text{mm/s}$). Associando este resultado ao da difração de raios-X, indica-se que esta calcioferrita na forma de dubleto no espectro Mössbauer possui fórmula química igual a $\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$.
- (v) um sexteto largo com distribuição dos parâmetros hiperfinos também associado à presença de calcioferrita. Entretanto, com base nos resultados da difração de raios-X sugere-se que esta ferrita possui composição diferente da fase responsável pelo dubleto.

A Tabela 5.10 lista as áreas relativas dos subespectros (RA, %). É importante ressaltar que estes valores não correspondem a %massa de cada fase ferruginosa na amostra.

Tabela 5.10. Área subspectral relativa (RA em %) obtida no ajuste dos espectros Mössbauer para as pastilhas produzidas com minério hematítico.

Amostra	Basicidade	Hematita (Fe_2O_3)	Magnetita* (Fe_3O_4)	Calcioferrita (dubleto) ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$)	Calcioferrita (sexteto) ($\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$)
HEMATÍTICO	0	100			
	1,5	95,7		4,3	
	3,0	57,7		30,7	11,6

Nota: *O valor de RA para a magnetita corresponde à soma das áreas dos dois sextetos desta fase.

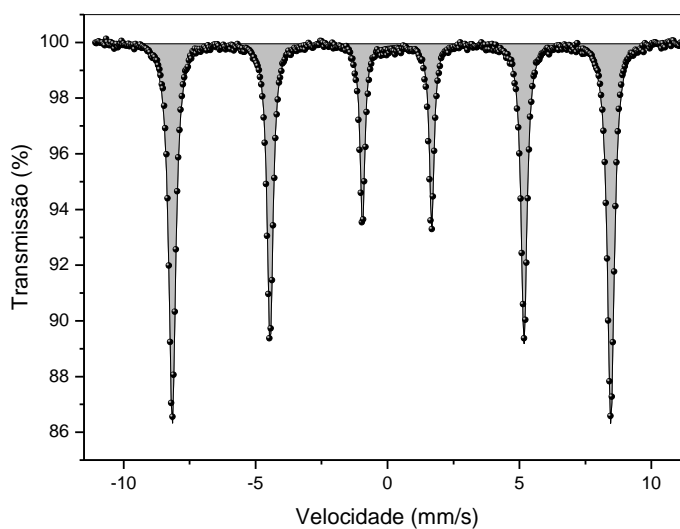


Figura 5.29 – Espectro Mössbauer da amostra hematítico natural. Hematita (cinza).

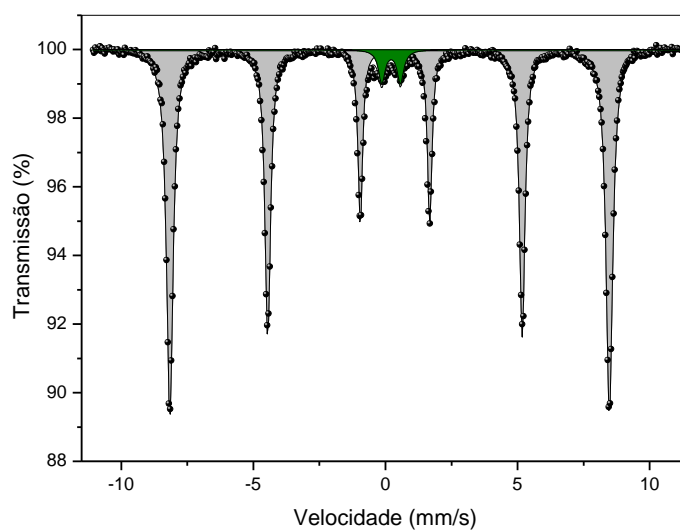


Figura 5.30 – Espectro Mössbauer da amostra hematítico ($B = 1,5$). Hematita (cinza) e Calcioferrita (verde).

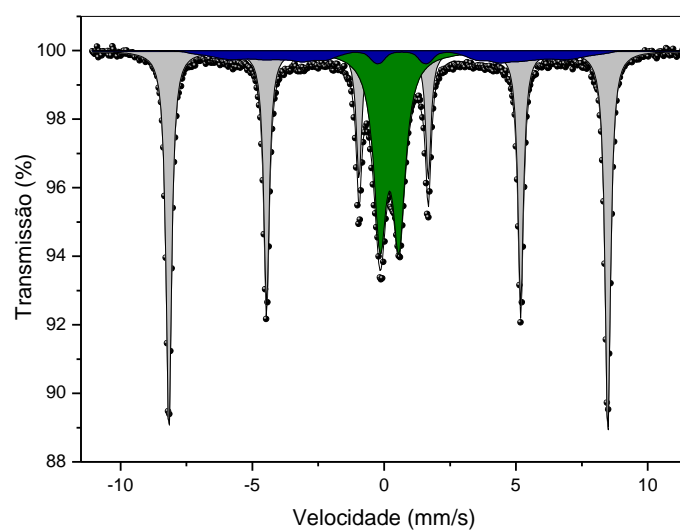


Figura 5.31 – Espectro Mössbauer da amostra hematítico ($B = 3,0$). Hematita (cinza) e Calcioferrita (verde e azul escuro).

5.3. Caracterização das pastilhas goethíticas

5.3.1. Microscopia óptica

- *Basicidade natural*

A seguir são apresentados os resultados quanto à constituição e microestrutura das pastilhas prensadas após o ensaio no Forno Irradiante. Foram analisadas as triplicatas geradas no ensaio (E1, E2 e E3).

Na Figura 5.32 é mostrado um painel com as microestruturas em detalhe obtidas na parte central de cada briquete produzido com basicidade natural. Nota-se que a microestrutura é composta basicamente por grãos de hematitas com porosidade interna e diversos espaços vazios entre os grãos. Escória ocorre de forma localizada e isolada.

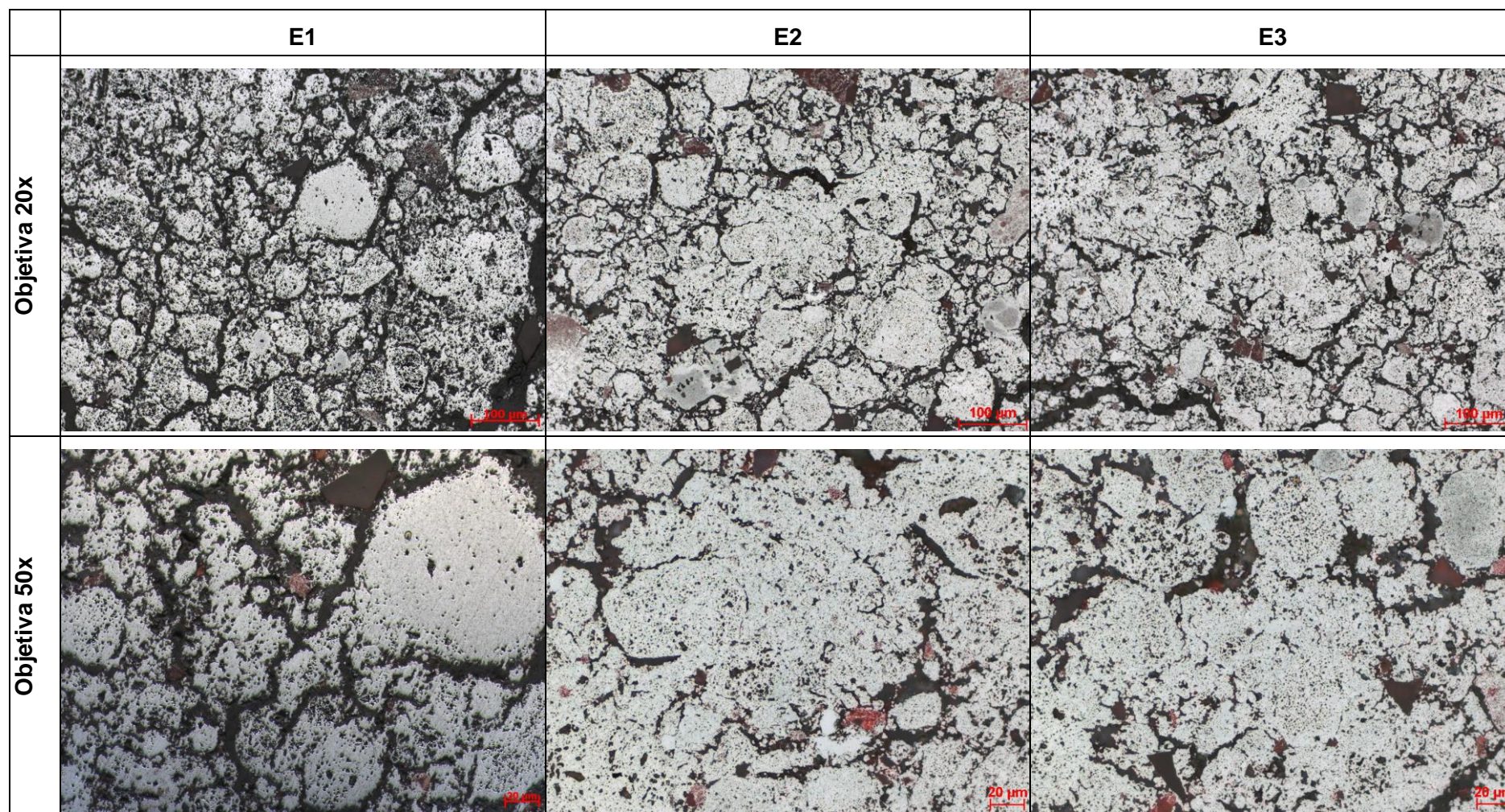


Figura 5.32 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério goethítico basicidade natural. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas.

Na Tabela 5.11 são apresentados as proporções de fases para cada repetição e o valor médio com o desvio padrão para a pastilha com basicidade natural. A baixa dispersão dos resultados parciais (E1, E2 e E3) apontam para a estabilidade do experimento e consistência dos resultados. As pastilhas são compostas majoritariamente por hematita, tendo se formado cerca de 22% de escória.

Tabela 5.11. Proporção das fases nas pastilhas de minério goethítico com basicidade natural após ensaio no FR (% em área).

Amostra	Silicatos	Ferritas	Magnetita	Hematita
GOETHÍTICO - natural (média dos valores)	9,1	13,1	5,9	71,6
E1	9,8	10,1	6,3	73,1
E2	9,4	16,0	6,1	68,6
E3	8,1	13,3	5,5	73,1
Desvio padrão	0,8	3,0	0,4	2,6

A porosidade média determinada para a pastilha goethítica com basicidade natural foi de 12,7%. Os resultados da quantificação da porosidade por análise de imagens estão apresentados a seguir. Foram considerados poros acima de 30 μ m e estabelecidos parâmetros de fechamento de contorno para evitar a inclusão e quantificação das trincas como poros. O mapa de poros gerados na amostra está mostrado na Figura 5.33.

Na Figura 5.34 são apresentados os mosaicos de imagens capturados ao microscópio óptico (à esquerda) e a imagem correspondente com falsa cor (à direita), representando a distribuição de fases a partir da análise de imagens por faixa tonal. É possível observar áreas com concentração de ferritas (verde) e silicatos pontuais na microestrutura (branco).

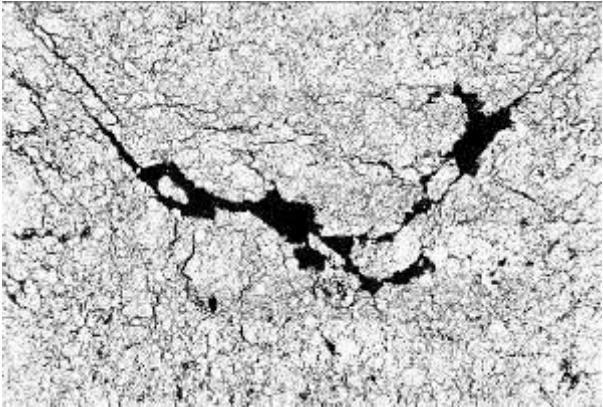
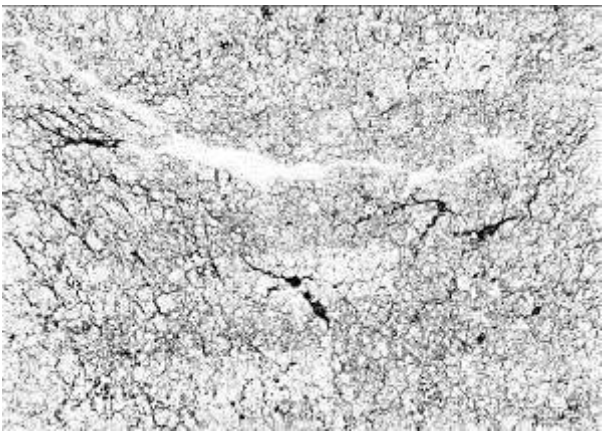
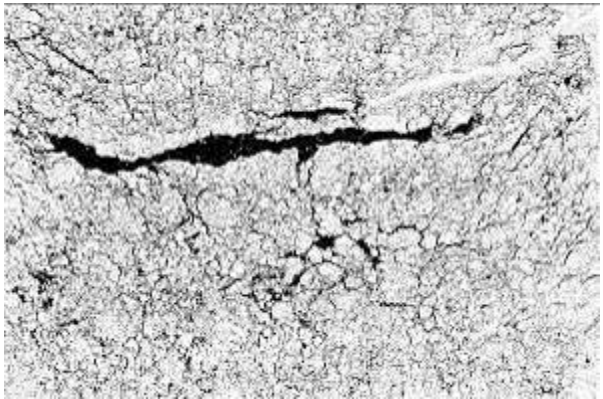
Goethítico natural	E1 14,5%	
	E2 10,4%	
	E3 13,0%	
	Média	12,7%

Figura 5.33 – Mapa dos poros das pastilhas goethíticas com basicidade natural (% área).

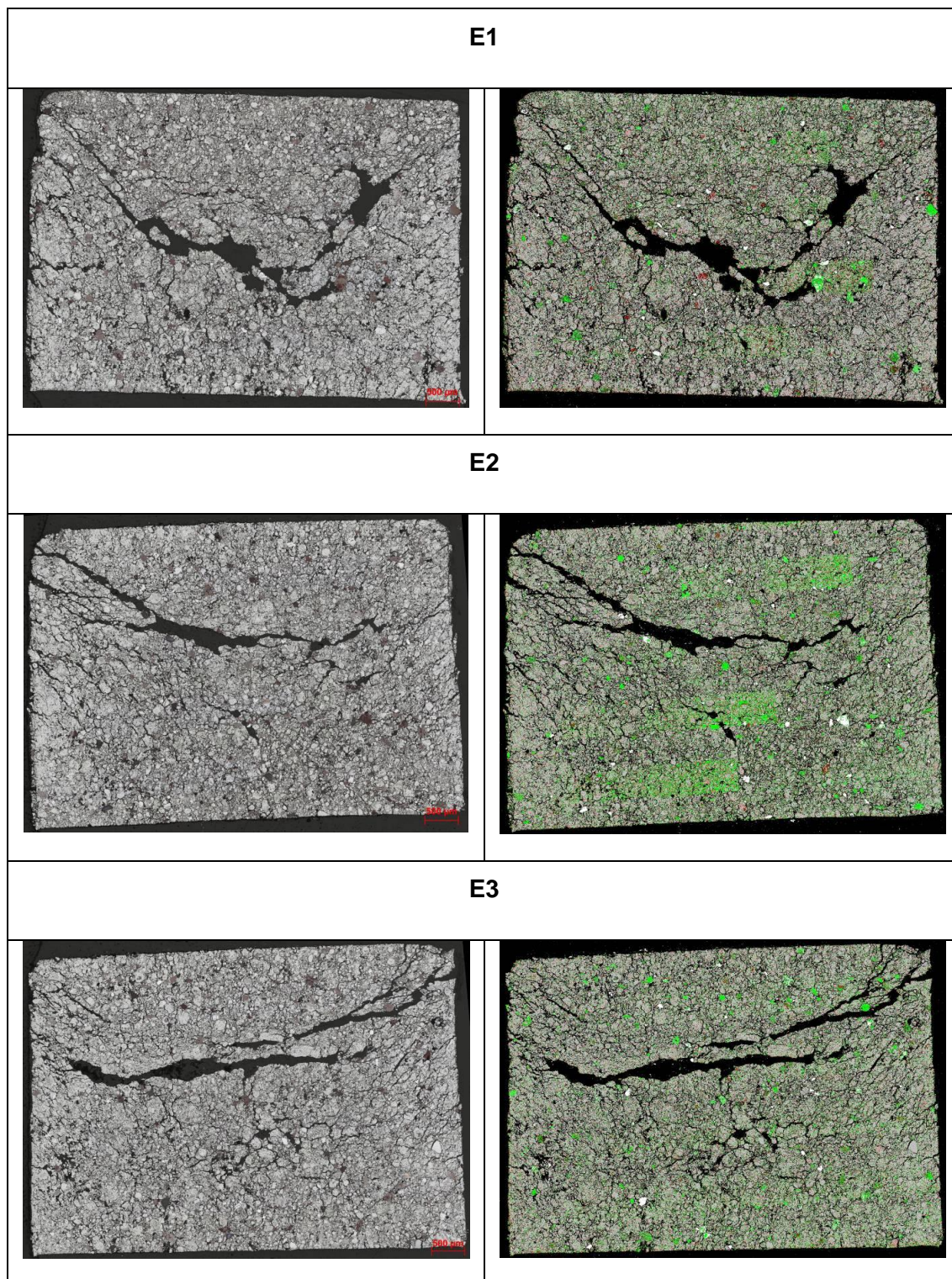
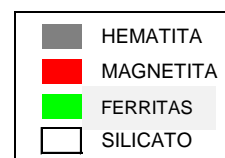


Figura 5.34 – Mosaicos das pastilhas com minério goethítico basicidade natural no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.

- *Basicidade 1,5*



Na Figura 5.35 é mostrado um painel com as microestruturas em detalhe obtidas na parte central de cada briquete produzido com basicidade 1,5. Diferentemente da amostra anterior, a microestrutura formada a partir da mistura com essa basicidade apresenta fases de escória conectando grãos de hematita e concentradas ao redor dos poros.

Na Tabela 5.12 são apresentados a proporção de fases para cada repetição e o valor médio com o desvio padrão para a pastilha com basicidade 1,5. Formaram-se cerca de 25% de fases de escória (ferritas+silicatos), certamente em função do aumento da basicidade na mistura.

Tabela 5.12. Proporção das fases nas pastilhas de minério goethítico com basicidade 1,5 após ensaio no FR (% em área).

Amostra	Silicatos	Ferritas	Magnetita	Hematita
GOETHÍTICO - 1.5 (média dos valores)	7,8	17,2	8,2	66,9
E1	8,9	16,4	8,0	66,7
E2	7,1	18,4	7,5	67,1
E3	7,5	16,7	9,0	66,8
Desvio padrão	0,9	1,1	0,8	0,2

A porosidade determinada para a pastilha goethítica com basicidade 1,5 foi de 18,1%. Os mapas de poros gerados nas pastilhas e os resultados da quantificação da porosidade por análise de imagens estão apresentados na Figura 5.36.

Na Figura 5.37 são apresentados os mosaicos de imagens capturados ao microscópio óptico (à esquerda) e a imagem correspondente com falsa cor (à direita), representando a distribuição de fases a partir da análise de imagens por faixa tonal. É possível observar a formação de ferritas ao redor dos poros (verde) e concentração de magnetita no topo e na base das pastilhas (vermelho).

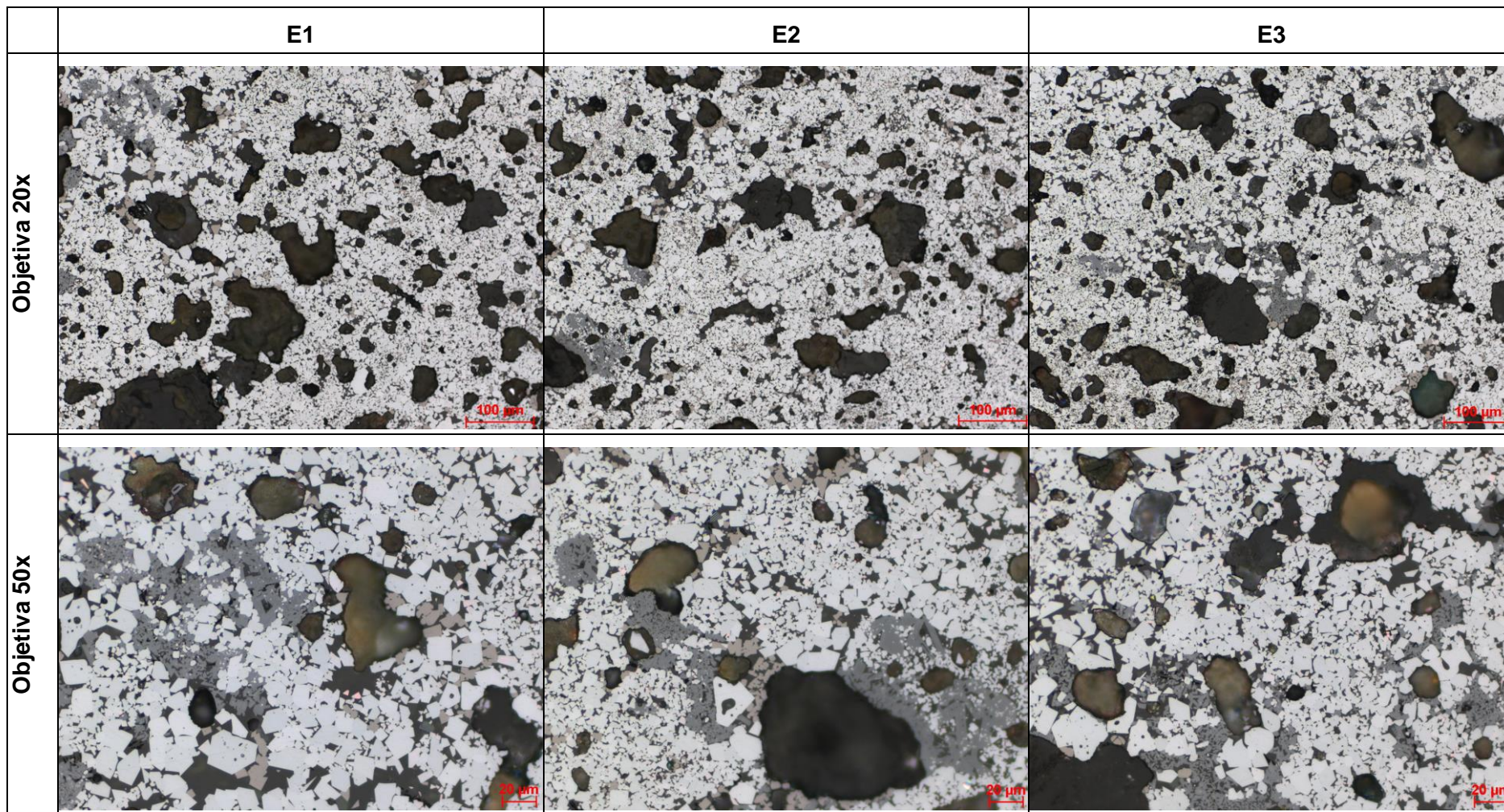


Figura 5.35 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério goethítico e basicidade 1,5. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas.

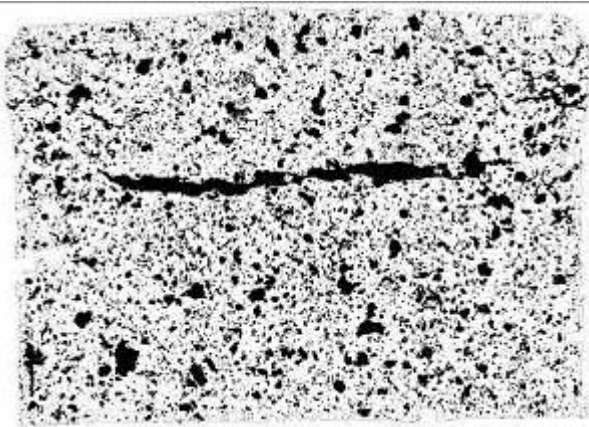
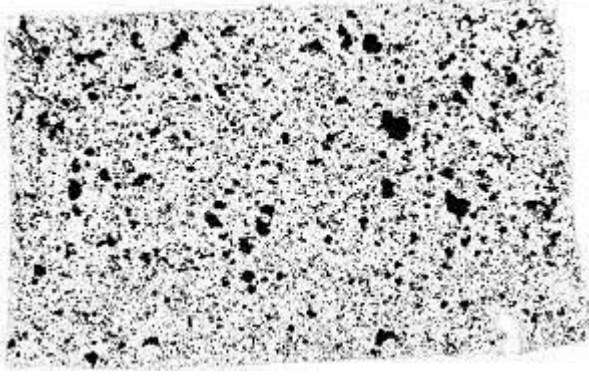
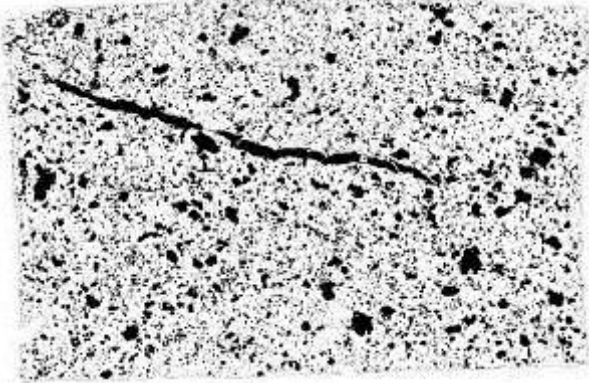
Goethítico 1,5	E1 19,8%	
	E2 16,9%	
	E3 17,4%	
	Média	18,1%

Figura 5.36 – Mapa dos poros das pastilhas goethíticas com basicidade 1,5 (% área).

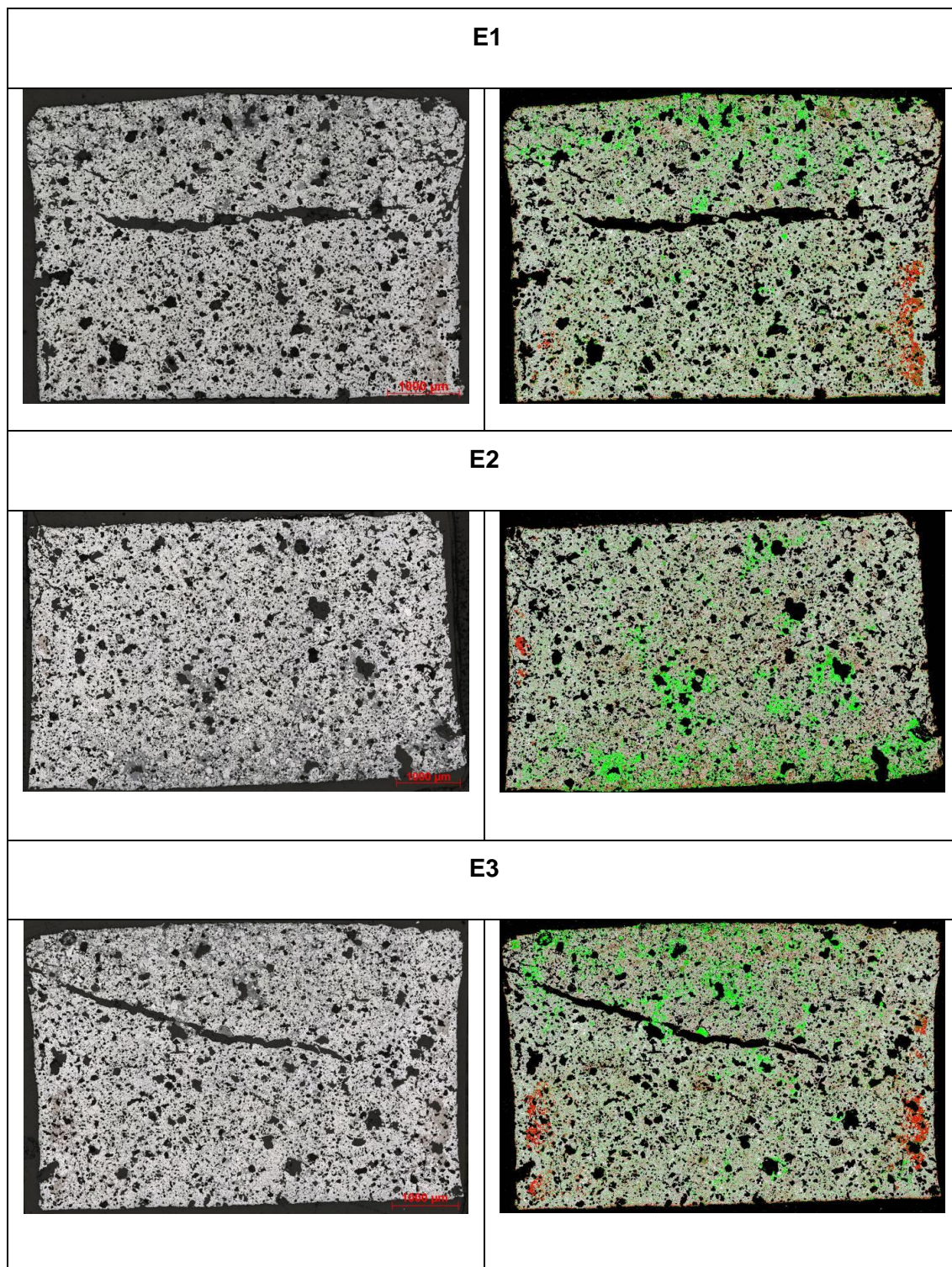


Figura 5.37 – Mosaicos das pastilhas produzidas com minério goethítico e basicidade 1,5 no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.

- *Basicidade 3,0*

Na Figura 5.38 é mostrado um painel com as microestruturas em detalhe obtidas na parte central de cada briquete produzido com basicidade 3,0. É evidente a formação de ferritas na maior parte da microestrutura e áreas restritas de hematita. A ferrita passa a ser a fase de sustentação da matriz.

Na Tabela 5.13 são apresentados a proporção de fases para cada repetição e o valor médio com o desvio padrão para a pastilha com basicidade 3,0. Diferentemente das amostras anteriores, nessa condição as ferritas constituem-se como fase majoritária, enquanto a hematita que predominava em amostras anteriores, ocorrem em menos de 10% da área da microestrutura.

Tabela 5.13. Proporção das fases nas pastilhas de minério goethítico com basicidade 3,0 após ensaio no FR (% em área).

Amostra	Silicatos	Ferritas	Magnetita	Hematita
GOETHÍTICO - 3 (média dos valores)	8,1	81,1	2,6	8,3
E1	7,8	80,0	2,2	10,0
E2	8,5	83,0	2,2	6,3
E3	7,9	80,3	3,3	8,5
Desvio padrão	0,4	1,6	0,6	1,9

A porosidade determinada para a pastilha goethítica com basicidade 3,0 foi de 31,2%. Os mapas de poros gerados nas pastilhas e os resultados da quantificação da porosidade por análise de imagens estão apresentados na Figura 5.39.

Na Figura 5.40 são apresentados os mosaicos de imagens capturados ao microscópio óptico (à esquerda) e a imagem correspondente com falsa cor (à direita), representando a distribuição de fases a partir da análise de imagens por faixa tonal. Todas as pastilhas são praticamente constituídas por ferritas, representadas pela cor verde.

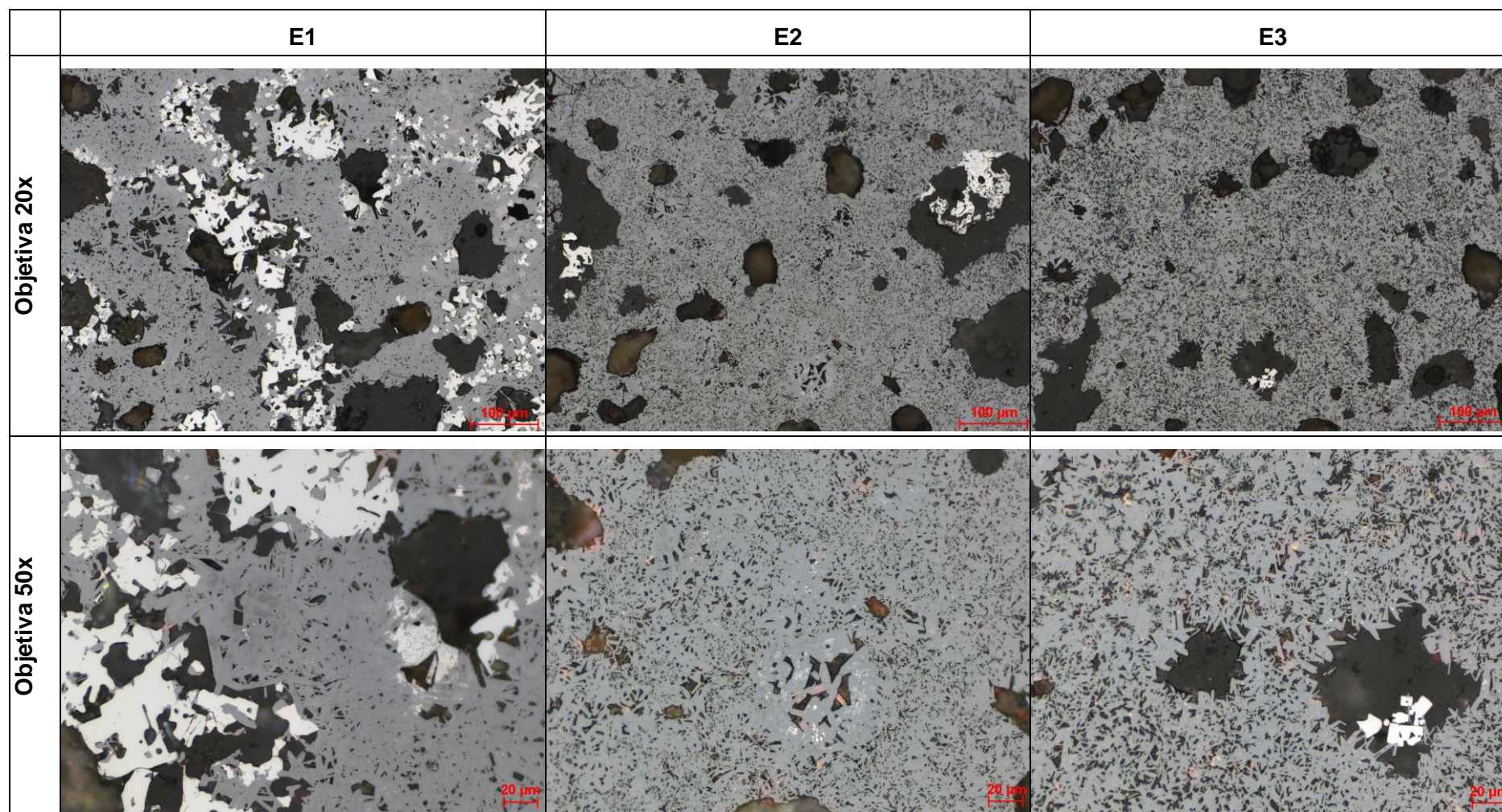


Figura 5.38 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério goethítico e basicidade 1,5. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas. Fases: hematita (branco), ferritas (cinza), magnetita (rosado) e poro (preto).

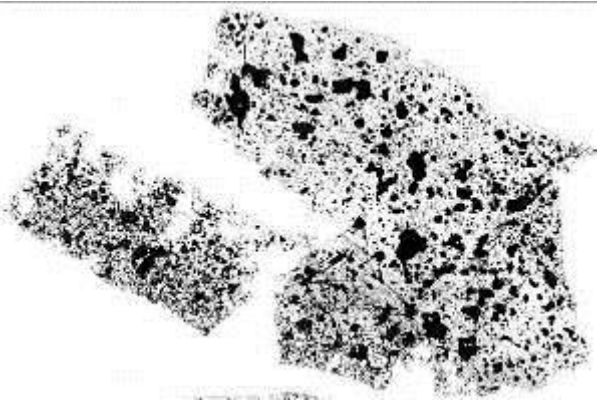
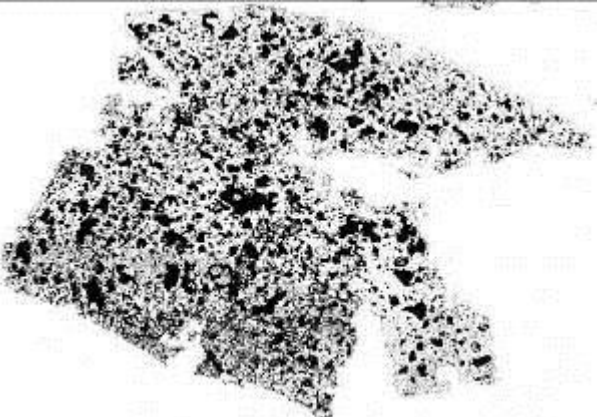
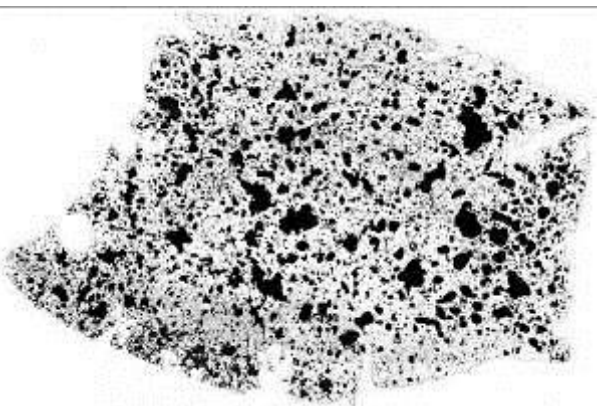
oethítico 3,0	E1 30,6%	
	E2 34,0%	
	E3 28,8%	
	Média	31,2%

Figura 5.39 – Mapa dos poros das pastilhas goethíticas com basicidade 3,0 (% área).

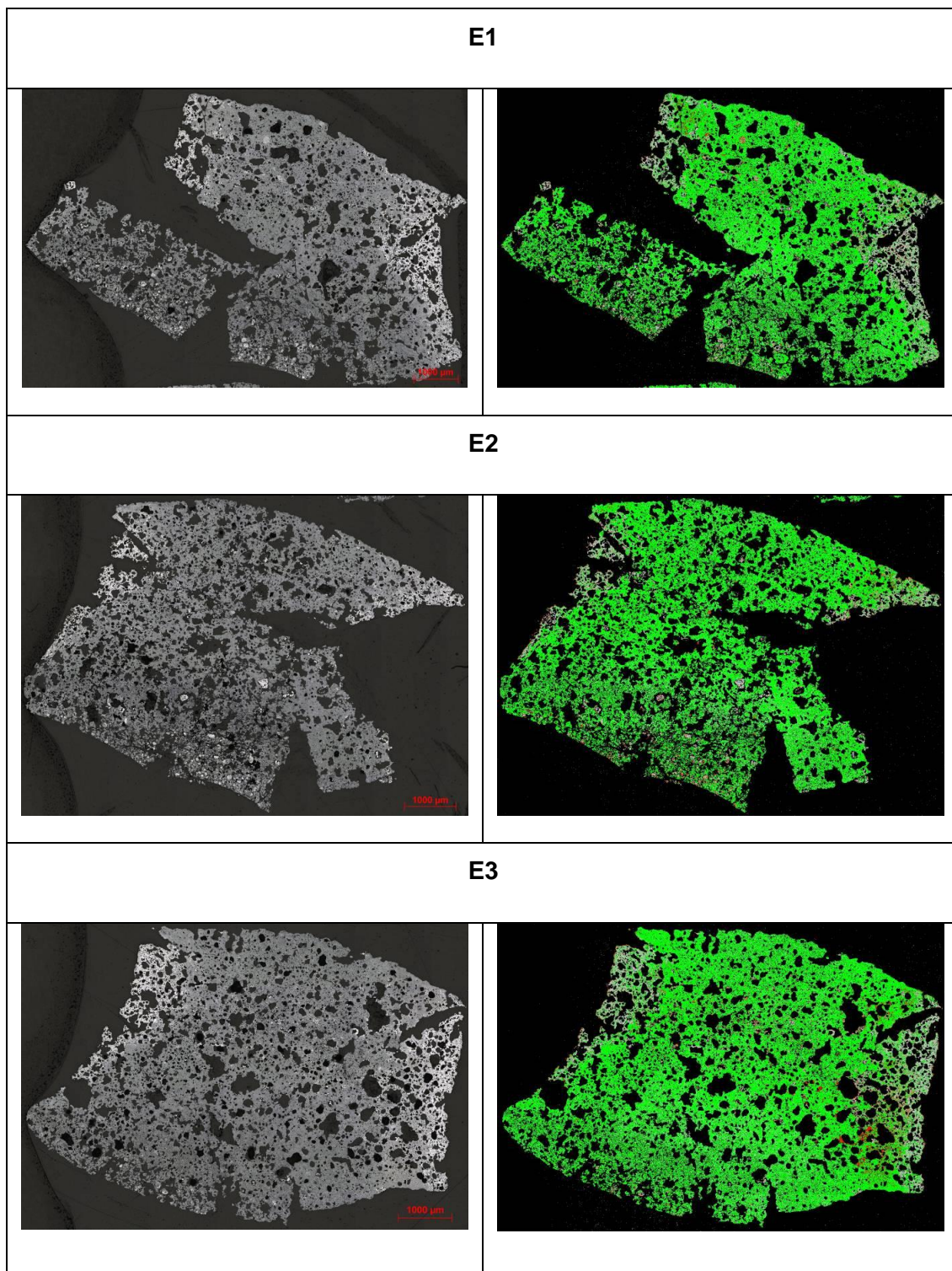


Figura 5.40 – Mosaicos das pastilhas produzidas com minério goethítico e basicidade 3 no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.

5.3.2. Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura resultante do aquecimento da pastilha produzida com minério goethítico e basicidade natural, evidenciou grãos grandes de óxido de ferro porosos (ou erodidos) com ocorrências localizadas de silicatos e ferritas (Figura 5.41).

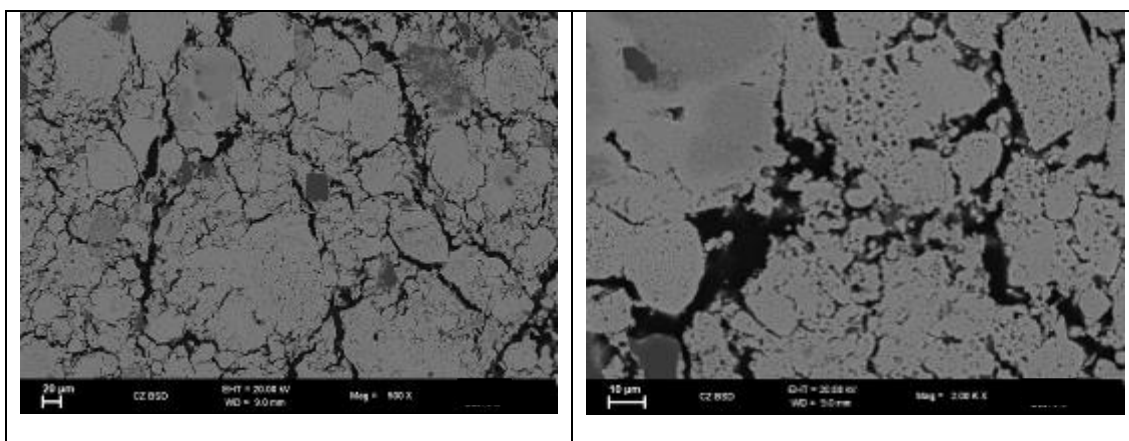


Figura 5.41- Microestrutura formada a partir da queima da pastilha de minério goethítico com basicidade natural.

Com o aumento da basicidade, inicia-se uma densificação na superfície dos grãos de óxido de ferro, mas a porosidade geral da microestrutura aumenta, com a formação de grandes poros circundados por ferritas neoformadas (Figura 5.42).

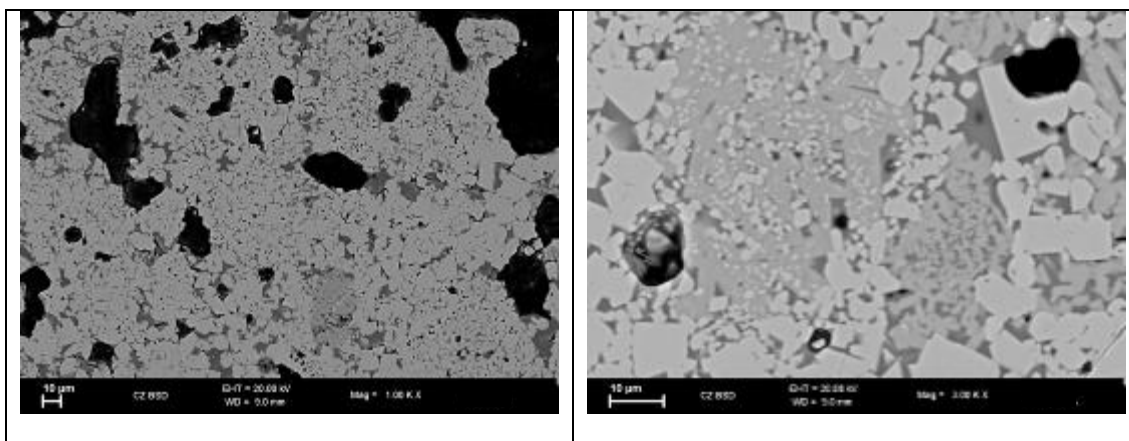


Figura 5.42 – Com a basicidade ajustada para 1,5 a pastilha de minério goethítico apresentou formação de ferritas ao redor dos poros e hematitas mais densas se comparadas com aquelas formadas com basicidade natural.

O excesso de basicidade na mistura preparada com minério goethítico, resultou em uma microestrutura porosa, com a matriz formada principalmente por ferritas aciculares e colunares (Figura 5.43). Poucos grãos de hematitas são observados em meio a matriz de ferritas.

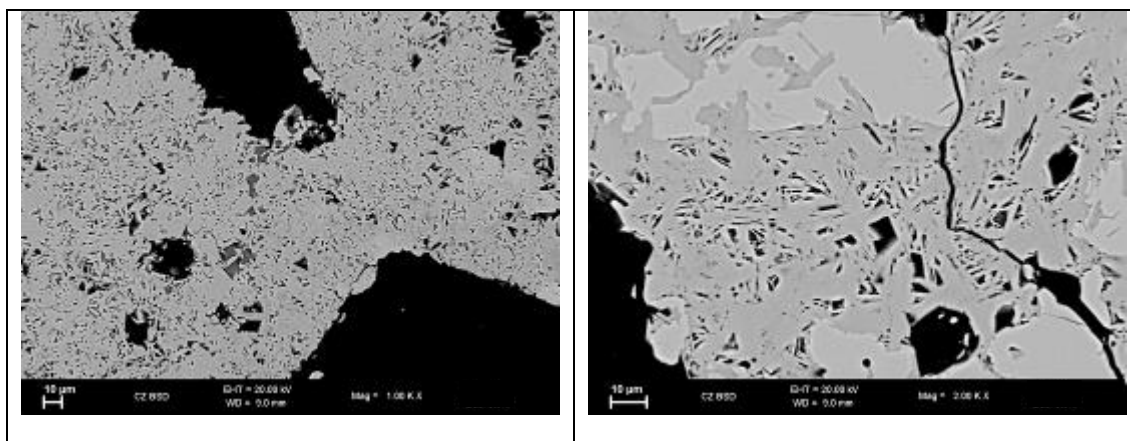


Figura 5.43 – Na microestrutura das pastilhas com 3 de basicidade foram observadas ferritas colunares e aciculares praticamente em toda a área analisada. A ocorrência de óxido de ferro é restrita a pontos em meio às ferritas.

5.3.3. Difração de raios-X

Na difração de raios-X das pastilhas de minério goethítico produzidas com diversas basicidades, pode-se notar a formação de diferentes tipos de calcioferritas e silicatos de ferro (Tabela 5.14). Os difratogramas são mostrados nas Figuras 5.44 a 5.46.

Tabela 5.14. Interpretação das fases detectadas nas pastilhas goethíticas

	Basicidade natural	Basicidade 1,5	Basicidade 3
Hematita	x	x	x
Quartzo	x		
Cristobalita	x		
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$		x	x
CaFe_4O_6			x
$\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$			x
Ca_2SiO_4			x
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$			p
$(\text{Ca,Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_9$		x	

Nota: x=presente; p=provável

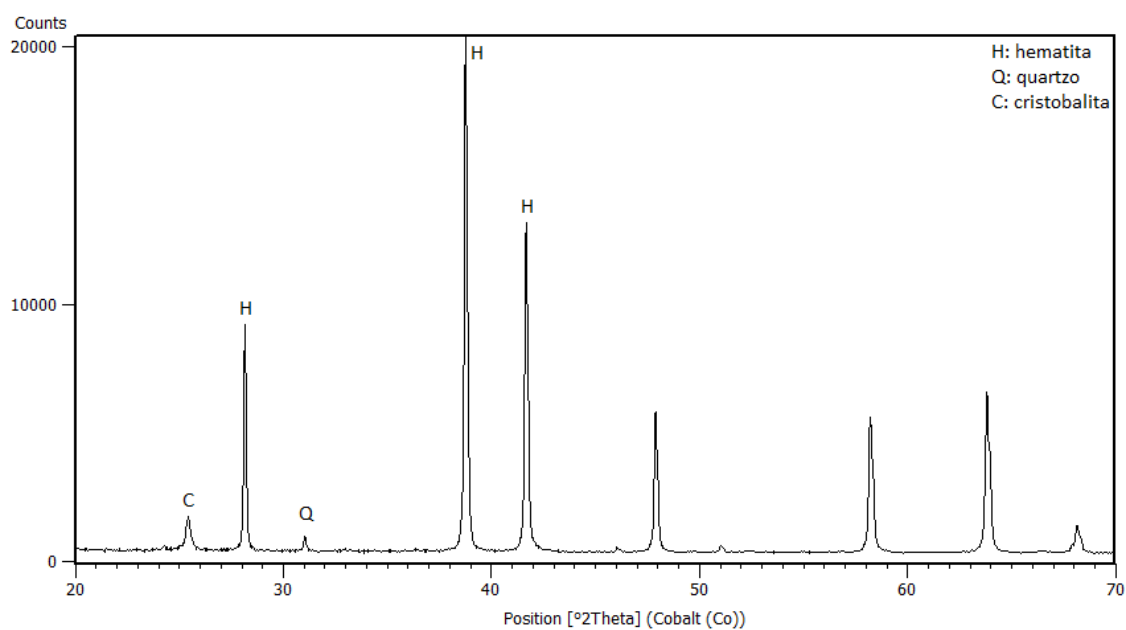


Figura 5.44 – Difratoograma de raios-X da amostra goethítica natural.

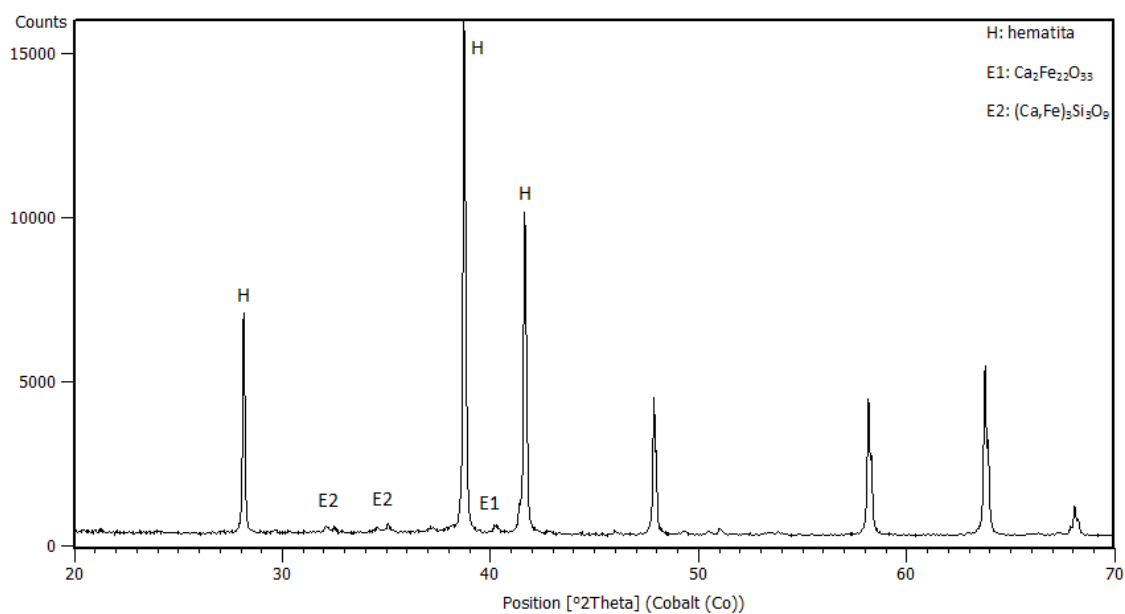


Figura 5.45 – Difratoograma de raios-X da amostra goethítica (B = 1,5).

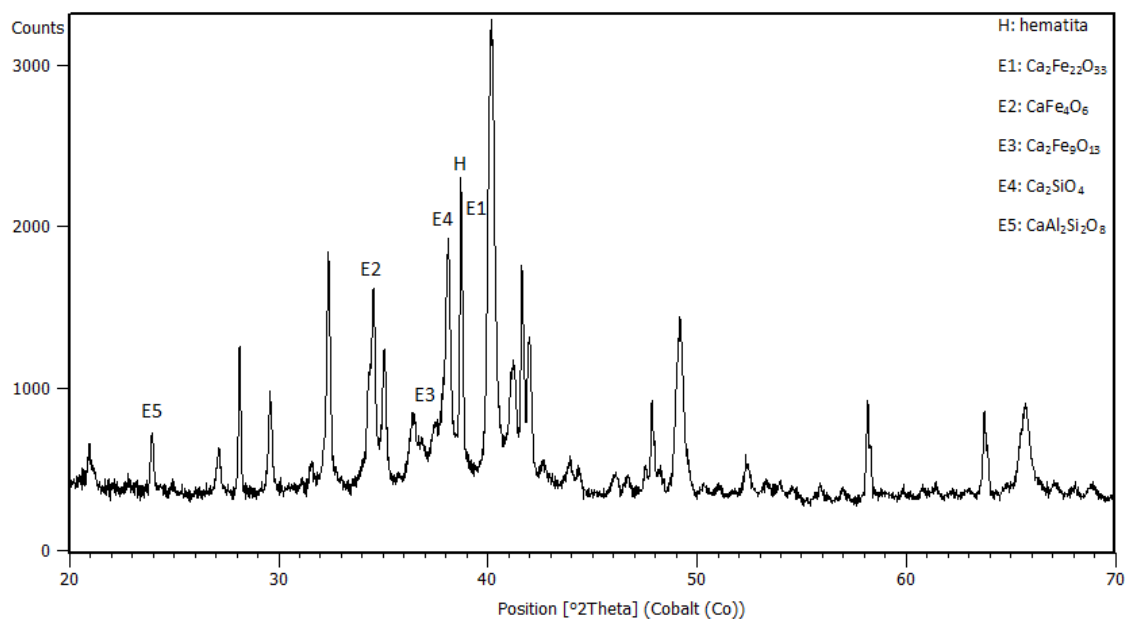


Figura 5.46 – Difratoograma de raios-X da amostra goethítica (B = 3,0).

5.3.4. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros das pastilhas (Figuras 5.47 a 5.49) mostraram a presença dos seguintes componentes:

- (ii) um sexteto com parâmetros hiperfinos característicos de hematita ($B_{\text{hf}} = 51,7\text{T}$ e $\delta = 0,36\text{ mm/s}$).
- (ii), (iii) dois sextetos atribuídos à magnetita ($B_{\text{hfA}} = 49,5\text{T}$ e $B_{\text{hfB}} = 46,0\text{T}$);
- (iv) um dubleto com parâmetros indicativos da presença de calcioferrita ($\Delta E_Q = 0,70\text{mm/s}$ e $\delta = 0,31\text{mm/s}$). Associando este resultado ao da difração de raios-X, indica-se que esta calcioferrita na forma de dubleto no espectro Mössbauer possui fórmula química igual a $\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$.
- (v) um sexteto largo com distribuição dos parâmetros hiperfinos também associado à presença de calcioferrita. Entretanto, com base nos resultados da difração de raios-X sugere-se que esta ferrita possui composição diferente da fase responsável pelo dubleto.

A Tabela 5.15 lista as áreas relativas dos subspectros (RA, %). É importante ressaltar que estes valores não correspondem a %massa de cada fase ferruginosa na amostra.

Tabela 5.15. Área subspectral relativa (RA em %) obtida no ajuste dos espectros Mössbauer para as pastilhas produzidas com minério goethítico.

Amostra	Basicidade	Hematita (Fe ₂ O ₃)	Magnetita* (Fe ₃ O ₄)	Calcioferrita (dubleto) (Ca ₂ Fe ₂₂ O ₃₃)	Calcioferrita (sexteto) (Ca _x Fe _y O _z)
Goethítico	0	100			
	1,5	95,0		5,0	
	3,0	15,3		59,6	25,1

Nota: *O valor de RA para a magnetita corresponde à soma das áreas dos dois sextetos desta fase.

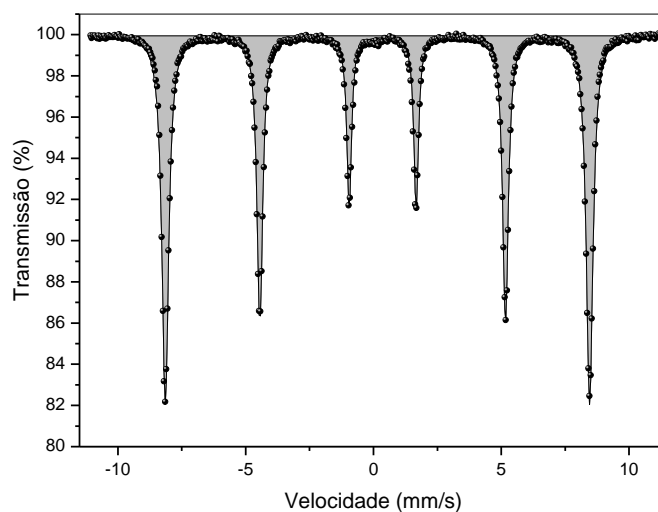


Figura 5.47 – Espectro Mössbauer da amostra goethítica (natural). Hematita (cinza).

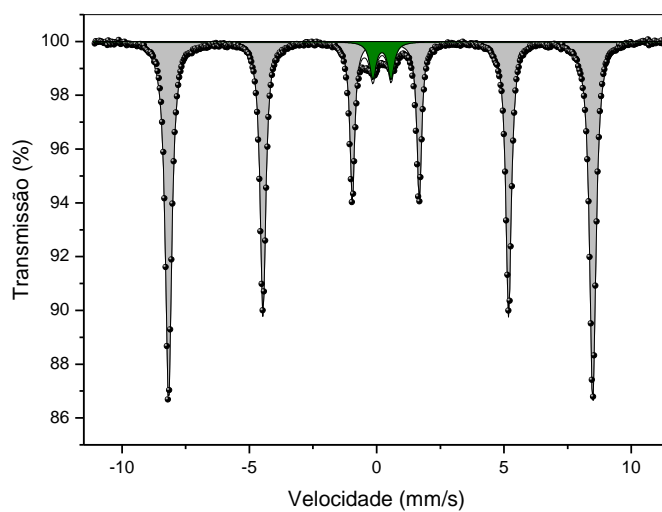


Figura 5.48 – Espectro Mössbauer da amostra goethítica (B = 1,5). Hematita (cinza) e calcioferrita (verde).

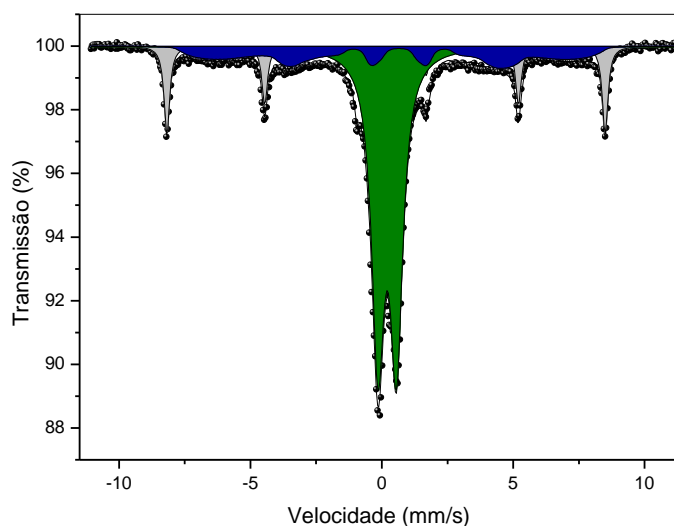


Figura 5.49 – Espectro Mössbauer da amostra Goethítico (B = 3,0). Hematita (cinza) e calcioferrita (verde e azul escuro).

5.4. Caracterização das pastilhas magnéticas

5.4.1. Microscopia óptica

- *Basicidade natural*

A seguir são apresentados os resultados quanto à constituição e microestrutura das pastilhas prensadas após o ensaio no forno irradiante. Foram analisadas as triplicatas geradas no ensaio (E1, E2 e E3).

Na Figura 5.50 é mostrado um painel com as microestruturas em detalhe obtidas na parte central de cada briquete produzido com basicidade natural. Nota-se uma predominância de hematitas como grãos menores, enquanto os maiores são constituídos por magnetitas com áreas em que se observa transformação em hematita.

Na Tabela 5.16 são apresentados a proporção de fases para cada repetição e o valor médio com o desvio padrão para a pastilha com basicidade natural. A baixa dispersão dos resultados parciais (E1, E2 e E3) apontam para a estabilidade do experimento e consistência dos resultados. Nessa condição de basicidade, hematita predomina à magnetita. Silicatos alcançaram valores elevados em torno de 16%.

Tabela 5.16. Proporção das fases nas pastilhas de minério magnetítico com basicidade natural após ensaio no FR (% em área).

Amostra	Silicatos	Ferritas	Magnetita	Hematita
MAGNETÍTICO - natural (média dos valores)	16,3	14,2	24,4	44,6
E1	17,2	16,0	26,4	40,5
E2	15,2	12,8	21,6	50,5
E3	16,5	15,7	25,1	42,7
Desvio padrão	1,0	2,0	2,5	5,2

A porosidade média determinada para a pastilha magnetítica com basicidade natural foi de 13,6%. Os resultados da quantificação da porosidade por análise de imagens estão apresentados a seguir. Foram considerados poros acima de 30 μ m e estabelecidos parâmetros de fechamento de contorno para evitar a inclusão e

quantificação das trincas como poros. O mapa de poros gerados na amostra está mostrado na Figura 5.51.

Na Figura 5.52 são apresentados os mosaicos de imagens capturados ao microscópio óptico (à esquerda) e a imagem correspondente com falsa cor (à direita), representando a distribuição de fases a partir da análise de imagens por faixa tonal. Merece destaque a maior concentração de magnetita no centro das pastilhas. Esse fato está relacionado a alguma condição termodinâmica no interior da pastilha que será discutida no capítulo seguinte.

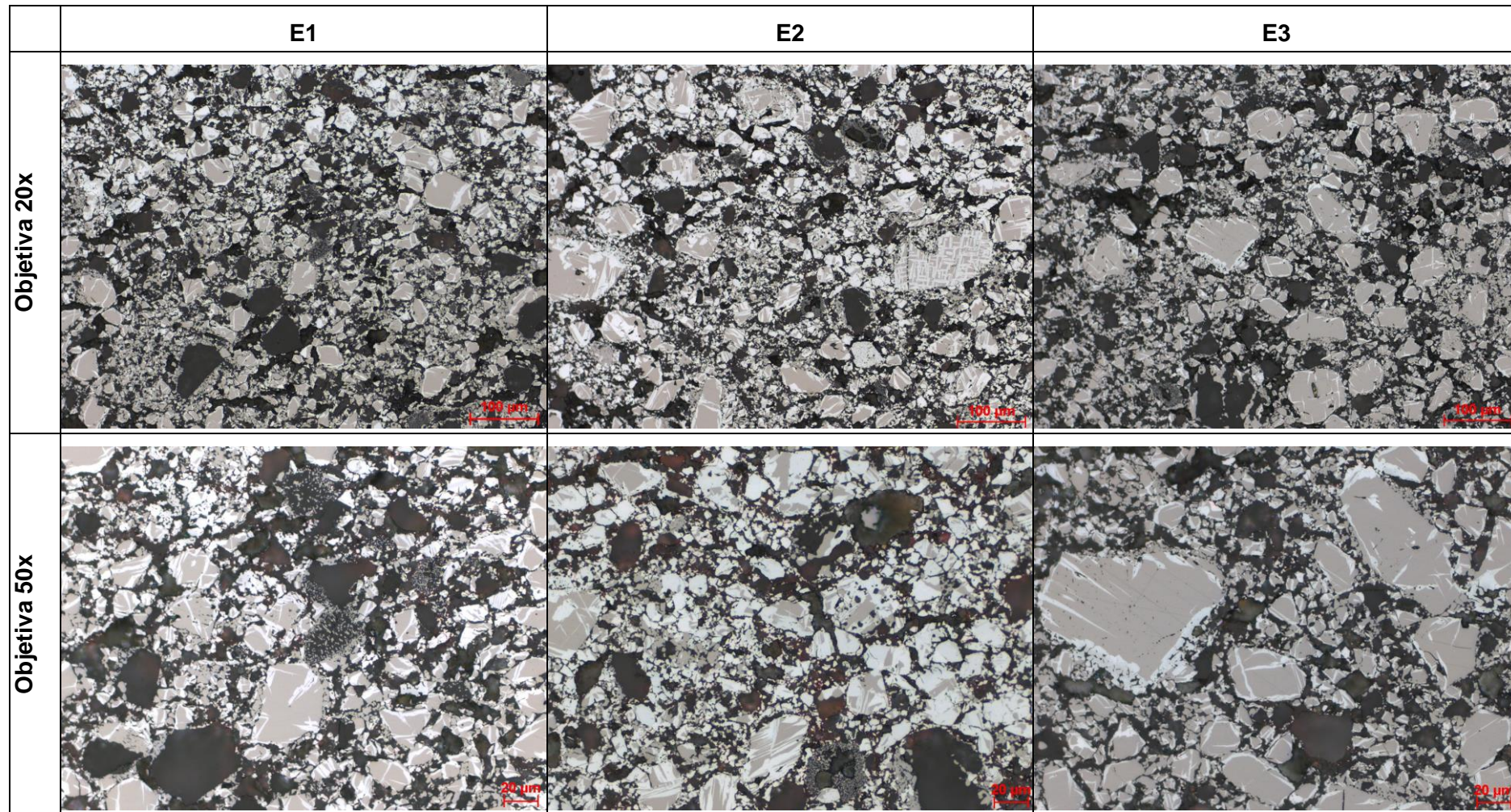


Figura 5.50 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério magnetítico e basicidade natural. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas. Fases: hematita (branco), ferritas (cinza), magnetita (rosado) e poro (preto).

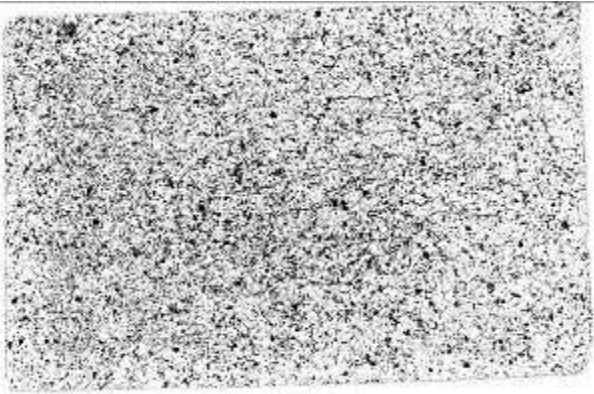
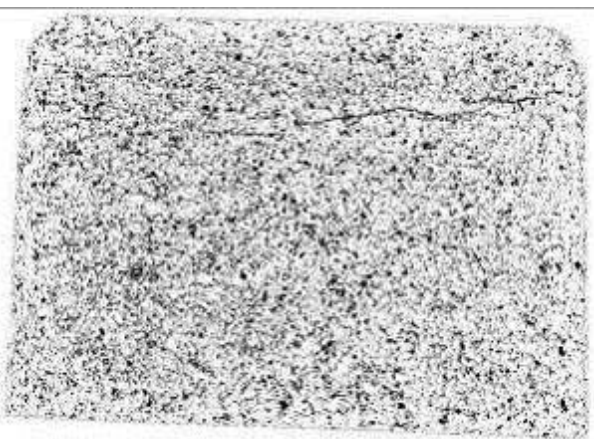
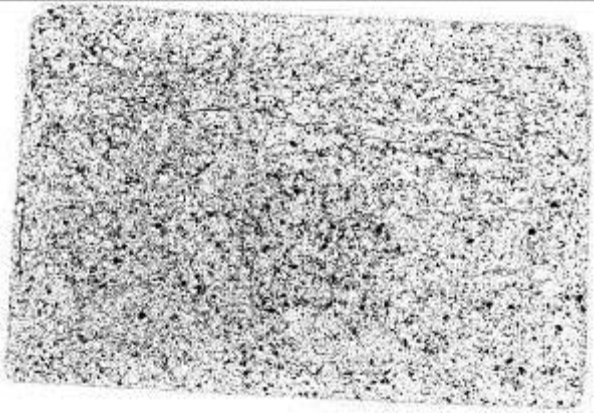
Magnético natural	E1 14,1%	
	E2 12,2%	
	E3 14,3%	
	Média	13,6%

Figura 5.51 – Mapa dos poros das pastilhas magnéticas com basicidade natural (% área).

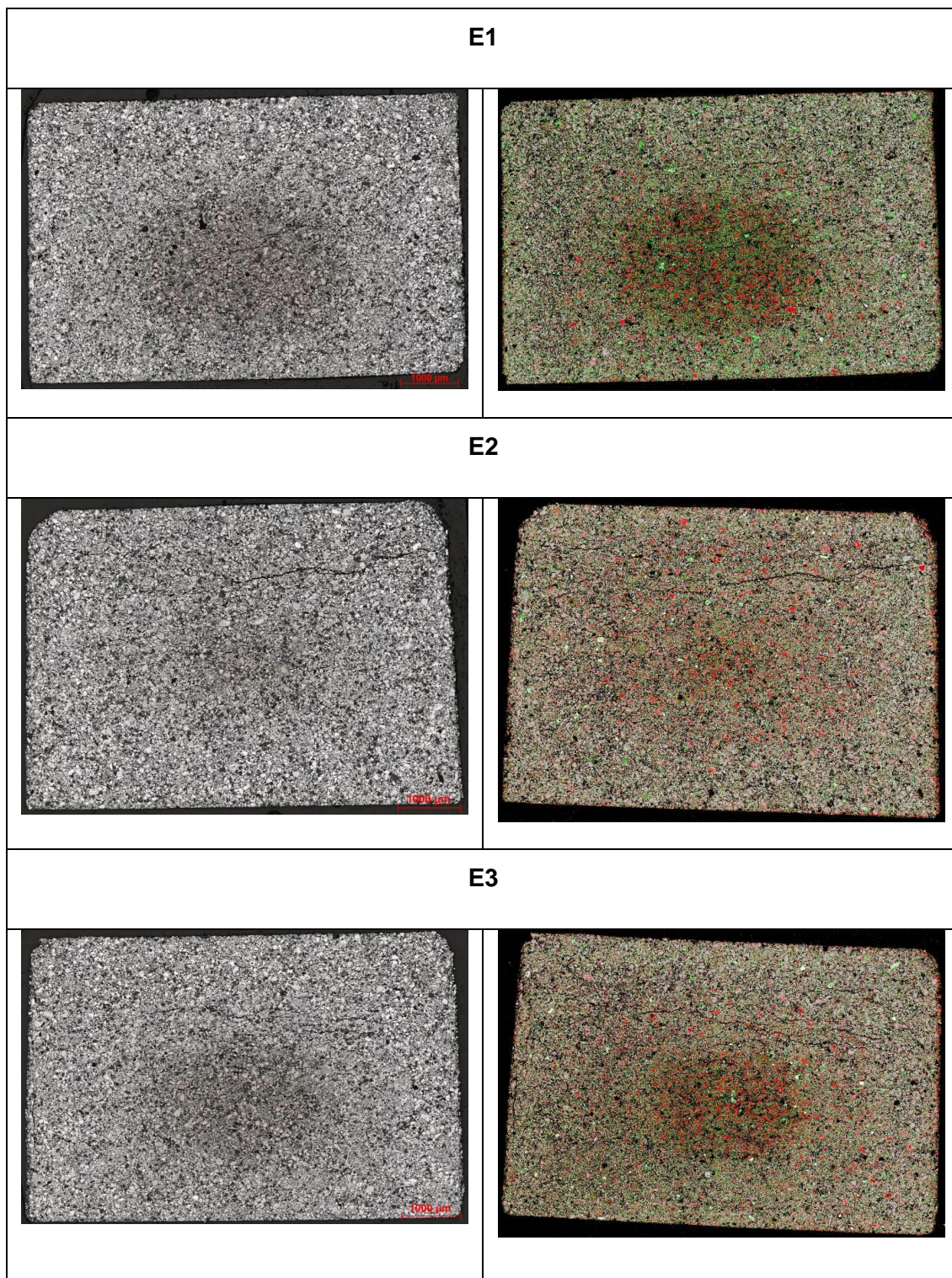
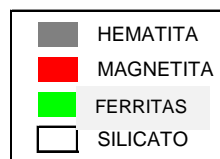


Figura 5.52 – Mosaicos das pastilhas produzidas com minério magnetítico natural no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.



- *Basicidade 1,5*

Na Figura 5.53 é mostrado um painel com as microestruturas em detalhe obtidas na parte central de cada briquete produzido com basicidade 1,5. Chama a atenção na microestrutura, a predominância de magnetita. Desapareceu o aspecto de transformação em hematita nos grãos de magnetita, observado na amostra anterior.

Na Tabela 5.17 são apresentados a proporção de fases para cada repetição e o valor médio com o desvio padrão para a pastilha com basicidade 1,5. A magnetita é a fase majoritária e a porcentagem de silicatos é bastante elevada.

Tabela 5.17. Proporção das fases nas pastilhas de minério magnetítico com basicidade 1,5% após ensaio no FR (% em área).

Amostra	Silicatos	Ferritas	Magnetita	Hematita
MAGNETÍTICO - 1.5 (média dos valores)	24,0	13,0	51,0	12,1
E1	23,8	12,7	51,6	11,9
E2	24,1	12,9	48,3	14,6
E3	24,2	13,2	53,0	9,6
Desvio padrão	0,2	0,2	2,4	2,5

A porosidade determinada para a pastilha magnetítica com basicidade 1,5 foi de 20,4%. Os mapas de poros gerados nas pastilhas e os resultados da quantificação da porosidade por análise de imagens estão apresentados na Figura 5.54.

Na Figura 5.55 são apresentados os mosaicos de imagens capturados ao microscópio óptico (à esquerda) e a imagem correspondente com falsa cor (à direita), representando a distribuição de fases a partir da análise de imagens por faixa tonal. A magnetita (em vermelho) distribui-se de forma homogênea por toda a amostra, enquanto os silicatos ocorrem de forma mais localizada. A hematita (cinza) foi detectada principalmente na casca, contornando toda a extensão da pastilha.

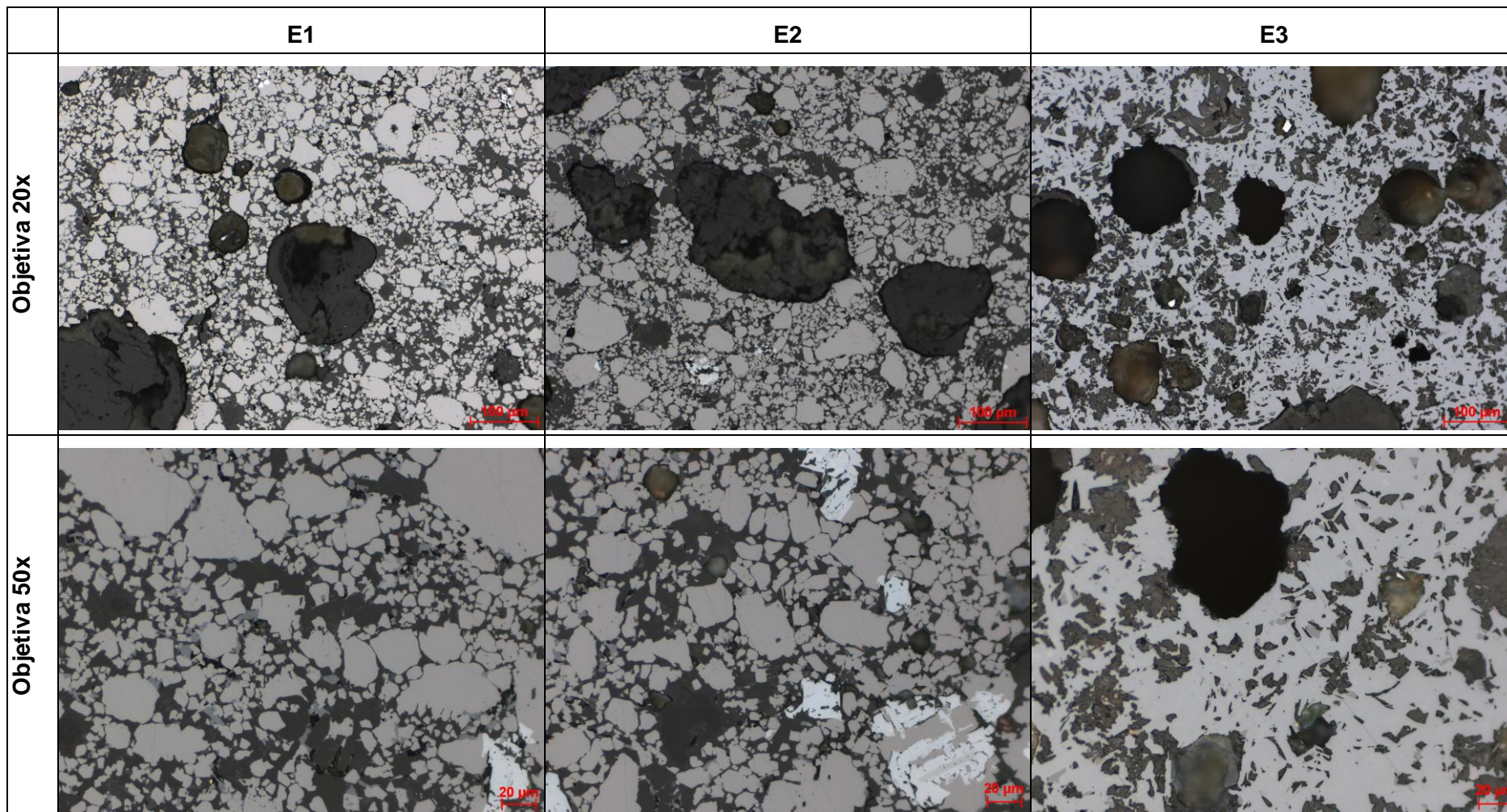


Figura 5.53 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério magnetítico e basicidade 1,5. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas. Fases: hematita (branco), ferritas (cinza), magnetita (rosado) e poro (preto).

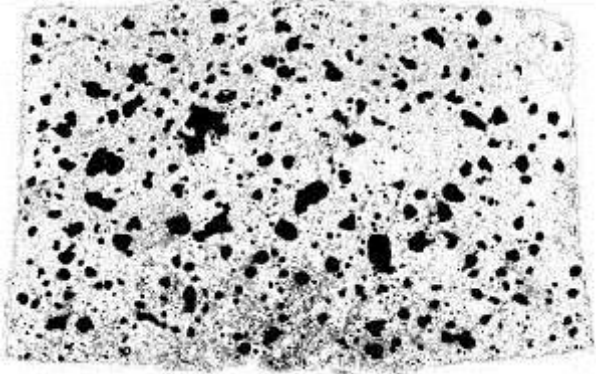
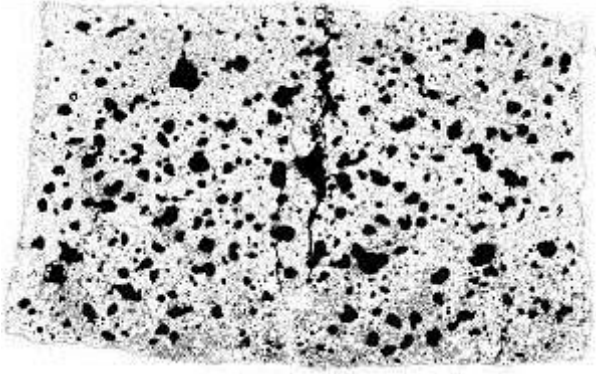
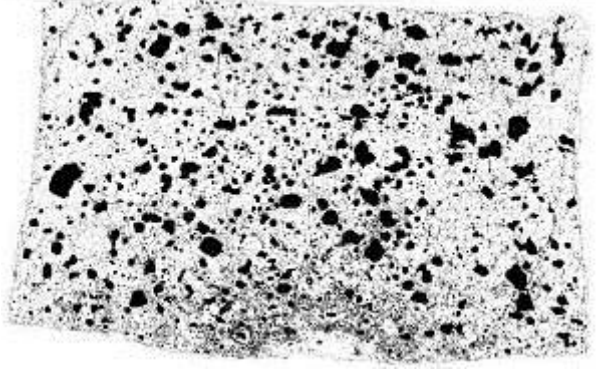
Magnético 1,5	E1 19,2%	
	E2 21,5%	
	E3 20,6%	
	Média	20,4%

Figura 5.54 – Mapa dos poros das pastilhas magnéticas com basicidade 1,5 (% área).

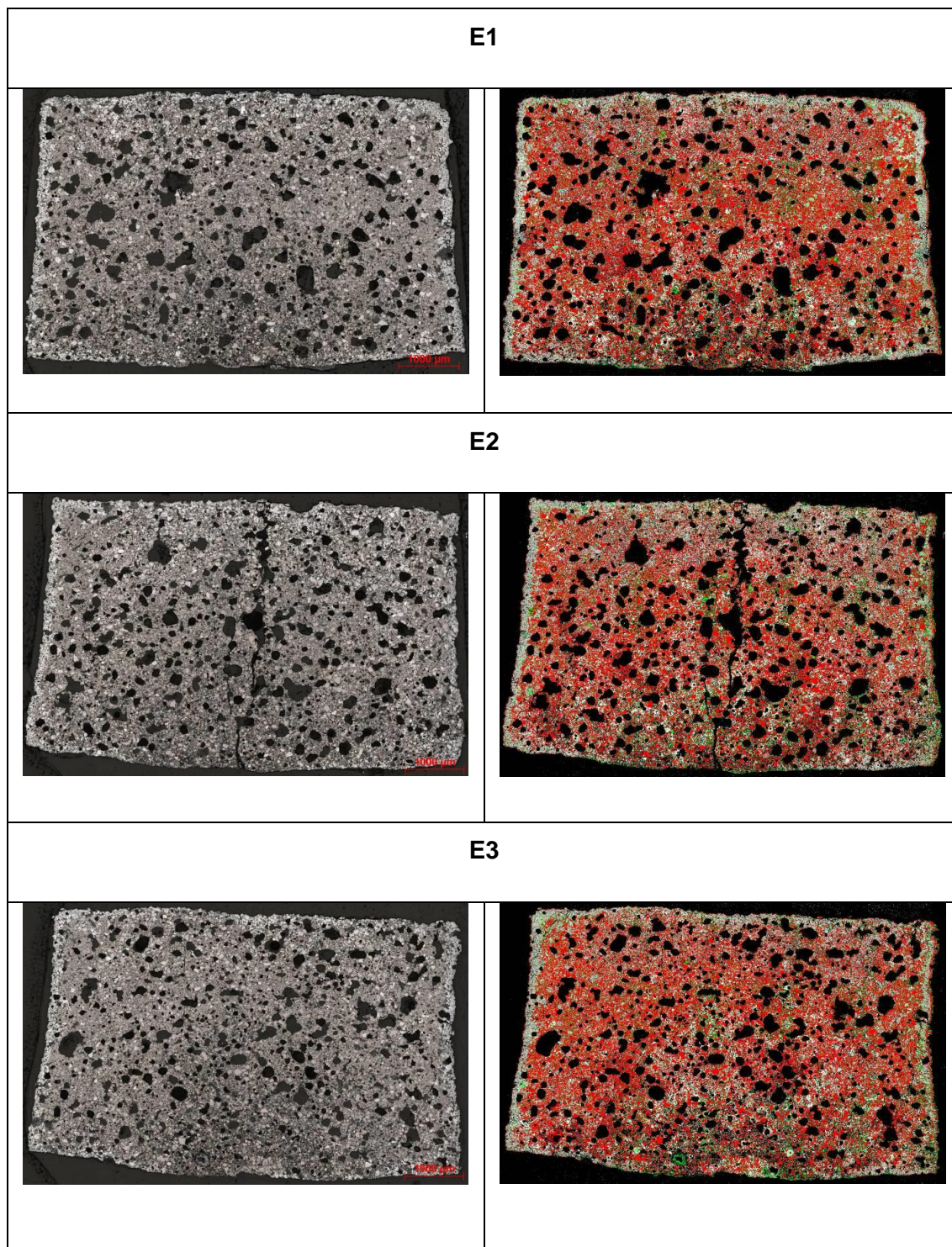
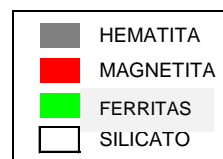


Figura 5.55 – Mosaicos das pastilhas produzidas com minério magnetítico 1,5 no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.



- *Basicidade 3,0*

Na Figura 5.56 é mostrado um painel com as microestruturas em detalhe obtidas na parte central de cada briquete produzido com basicidade 3,0. A microestrutura com essa basicidade é formada principalmente por ferritas aciculares e colunares com magnetita em algumas regiões. O silicato deixa de ser comum na matriz e passa a ser incorporado pelas ferritas.

Na Tabela 5.18 são apresentados a proporção de fases para cada repetição e o valor médio com o desvio padrão para a pastilha com basicidade 3. Ferritas e magnetitas são os principais constituintes das pastilhas.

Tabela 5.18. Proporção das fases nas pastilhas de minério magnetítico com basicidade 3,0% após ensaio no FR (% em área).

Amostra	Silicatos	Ferritas	Magnetita	Hematita
MAGNETÍTICO - 3 (média dos valores)	5,7	77,3	16,9	0,1
E1	6,4	69,8	23,7	0,1
E2	5,1	93,0	1,8	0,1
E3	5,5	69,1	25,3	0,1
Desvio padrão	0,6	13,6	13,1	0,0

A porosidade determinada para a pastilha magnetítica com basicidade 3 foi de 41,9%. Os mapas de poros gerados nas pastilhas e os resultados da quantificação da porosidade por análise de imagens estão apresentados na Figura 5.57.

Na Figura 5.58 são apresentados os mosaicos de imagens capturados ao microscópio óptico (à esquerda) e a imagem correspondente com falsa cor (à direita), representando a distribuição de fases a partir da análise de imagens por faixa tonal. A microestrutura é amplamente constituída por ferritas (verde) associadas à magnetita em alguns pontos (vermelho).

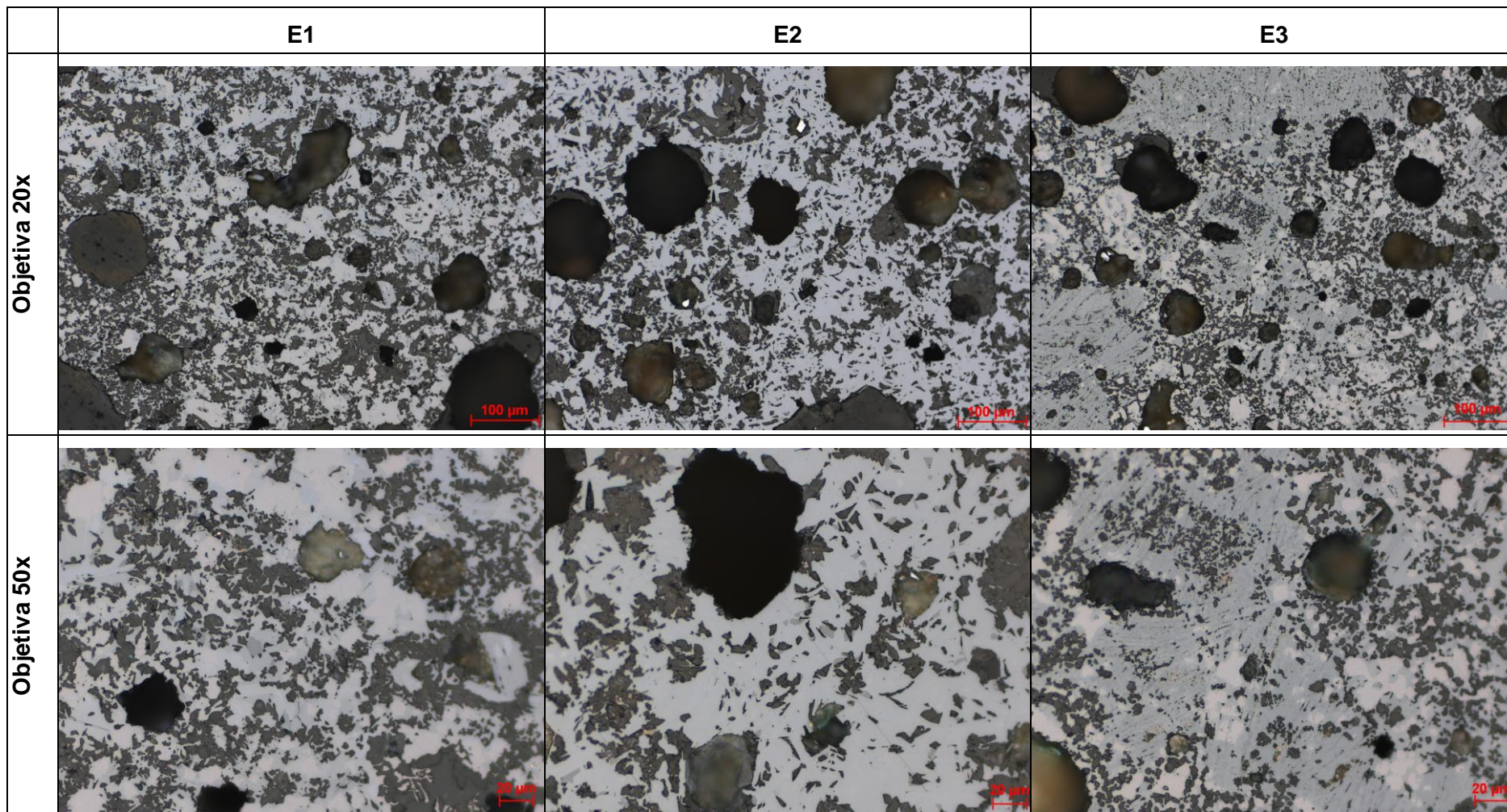


Figura 5.56 – Detalhe da microestrutura das pastilhas produzidas com minério magnético e basicidade 3. As imagens foram obtidas na porção central das mesmas. Fases: hematita (branco), ferritas (cinza), magnetita (rosado) e poro (preto).

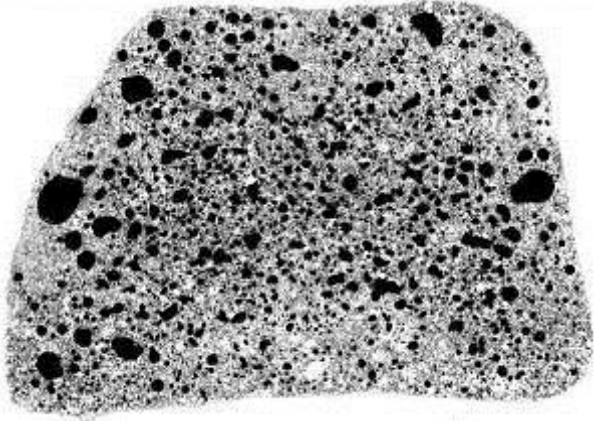
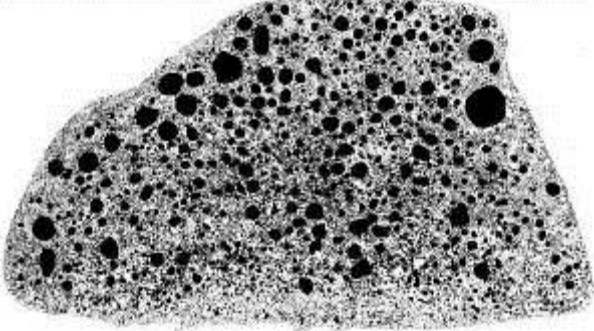
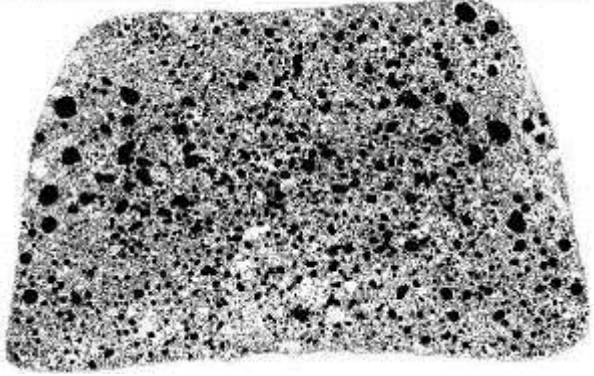
Magnético 3,0	E1 40,8%	
	E2 44,1%	
	E3 40,8%	
	Média	41,9%

Figura 5.57 – Mapa dos poros das pastilhas magnéticas com basicidade 3,0 (% área).

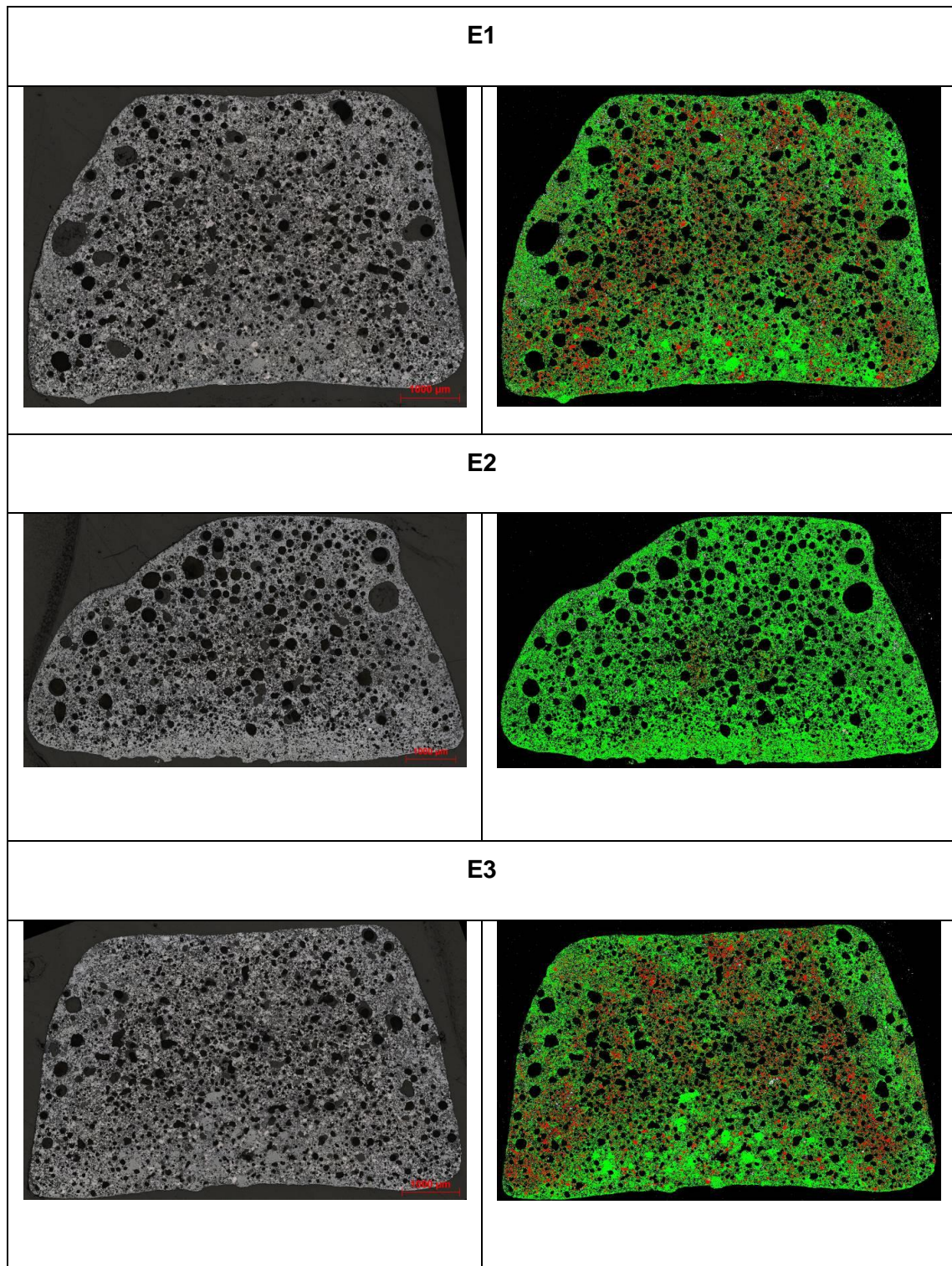


Figura 5.58 – Mosaicos das pastilhas produzidas com minério magnetítico 3 no corte transversal à base. Imagens da coluna à esquerda em luz natural e à direita segmentada por fases.

5.4.2. Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura resultante da queima da pastilha produzida com minério magnético e basicidade natural, evidenciou a presença de grãos grandes de silicatos e ferritas em meio aos grãos de óxidos de ferro (Figura 5.59).

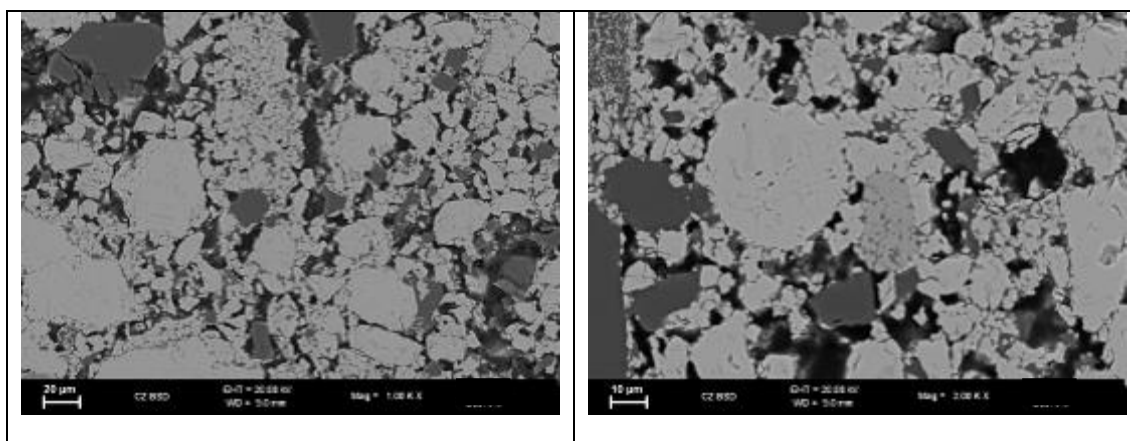


Figura 5.59 – Grãos de silicatos e ferritas em meio ao óxido de ferro nas pastilhas de minério magnético com basicidade natural.

Com o aumento da basicidade, ocorre um aumento na quantidade de silicatos que passam a sustentar a matriz. Hábitos radiais de silicatos podem ser observados além de morfologias colunares e aciculares de ferritas (Figura 5.60).

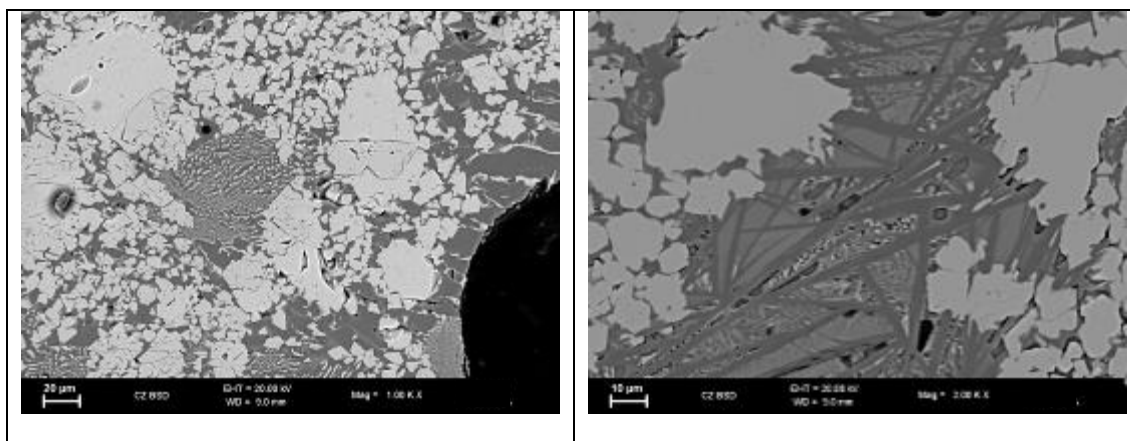


Figura 5.60 – À esquerda nota-se que o silicato passa a figurar como fase de sustentação da matriz. À direita foram detectados silicatos com hábito radial.

Com o maior valor de basicidade na mistura preparada com minério magnético, resultou em uma microestrutura porosa, com a matriz formada principalmente por ferritas e óxidos de ferro.

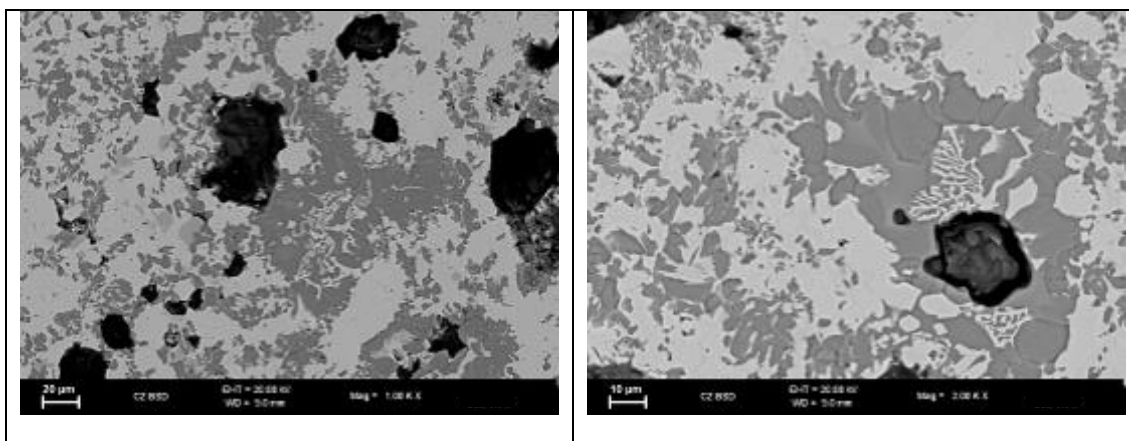


Figura 5.61 – Matriz das pastilhas de minério magnetítico com basicidade 3,0 formada principalmente por ferritas e óxidos de ferro.

5.4.3. Difração de raios-X

Na difração de raios-X das pastilhas de minério magnetítico produzidas com diversas basicidades, pode-se notar a formação de diferentes tipos de calcioferritas e silicatos de ferro e cálcio (Tabela 5.19). Os difratogramas são mostrados nas Figuras 5.62 a 5.64.

Tabela 5.19 . Interpretação das fases detectadas nas pastilhas magnetíticas

	Basicidade natural	Basicidade 1,5	Basicidade 3
Hematita	x	x	
Magnetita	x	x	x
Quartzo	x		
Cristobalita	x		
$\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$		x	x
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$			x
Ca_2SiO_4			x
$(\text{Ca,Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_9$		x	

Nota: x=presente; p = provável

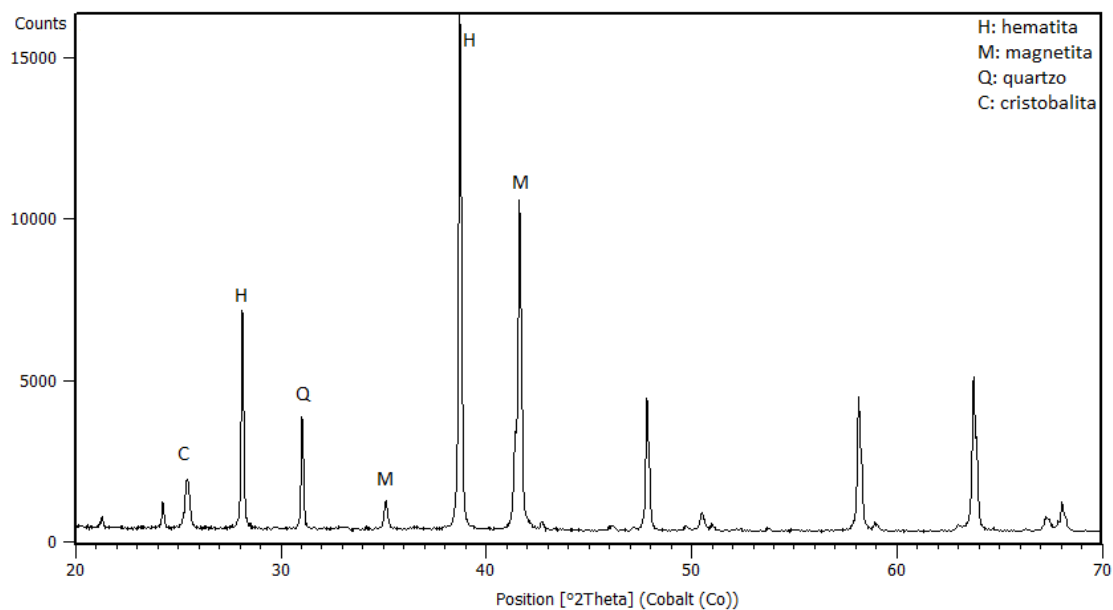


Figura 5.62 – Difratoograma de raios-X da amostra magnética natural.

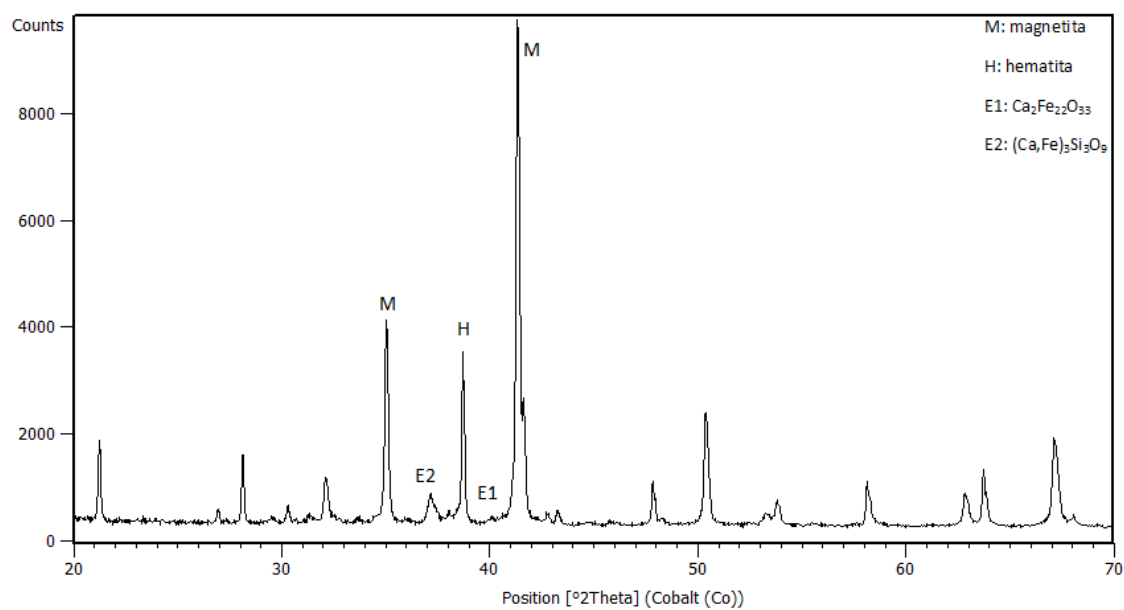


Figura 5.63 – Difratoograma de raios-X da amostra magnética (B = 1,5).

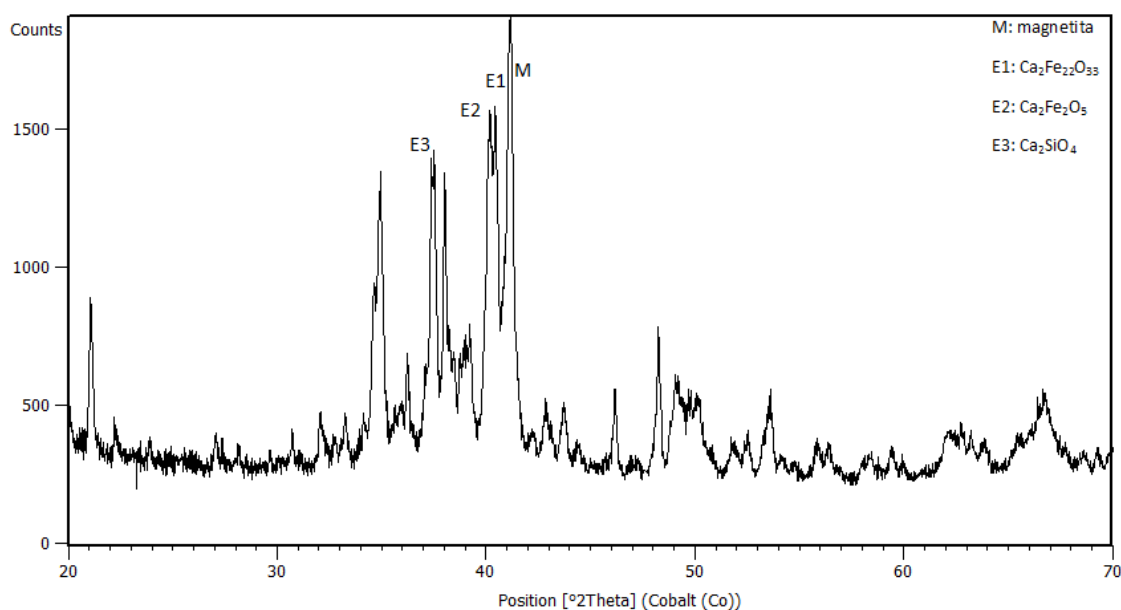


Figura 5.64 – Difratoograma de raios-X da amostra magnética (B = 3,0).

5.4.4. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros das pastilhas (Figuras 5.65 a 5.67) mostraram a presença dos seguintes componentes:

- (iii) um sexteto com parâmetros hiperfinos característicos de hematita ($B_{\text{hf}} = 51,7\text{T}$ e $\delta = 0,36\text{ mm/s}$).
- (ii), (iii) dois sextetos atribuídos à magnetita ($B_{\text{hfA}} = 49,5\text{T}$ e $B_{\text{hfB}} = 46,0\text{T}$);
- (iv) um dubleto com parâmetros indicativos da presença de calcioferrita ($\Delta E_{\text{Q}} = 0,70\text{mm/s}$ e $\delta = 0,31\text{mm/s}$). Associando este resultado ao da difração de raios-X, indica-se que esta calcioferrita na forma de dubleto no espectro Mössbauer possui fórmula química igual a $\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$.
- (v) um sexteto largo com distribuição dos parâmetros hiperfinos também associado à presença de calcioferrita. Entretanto, com base nos resultados da difração de raios-X sugere-se que esta ferrita possui composição diferente da fase responsável pelo dubleto.

A Tabela 5.20 lista as áreas relativas dos subspectros (RA, %). É importante ressaltar que estes valores não correspondem a %massa de cada fase ferruginosa na amostra.

Tabela 5.20. Área subspectral relativa (RA em %) obtida no ajuste dos espectros Mössbauer para as pastilhas produzidas com minério magnetítico.

Amostra	Basicidade	Hematita (Fe_2O_3)	Magnetita* (Fe_3O_4)	Calcioferrita (dubleto) ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$)	Calcioferrita (sexteto) ($\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$)
Magnetítico	0	80,9	19,1		
	1,5	19,1	77,5	3,4	
	3,0		19,4	7,9	72,7

Nota: *O valor de RA para a magnetita corresponde à soma das áreas dos dois sextetos desta fase.

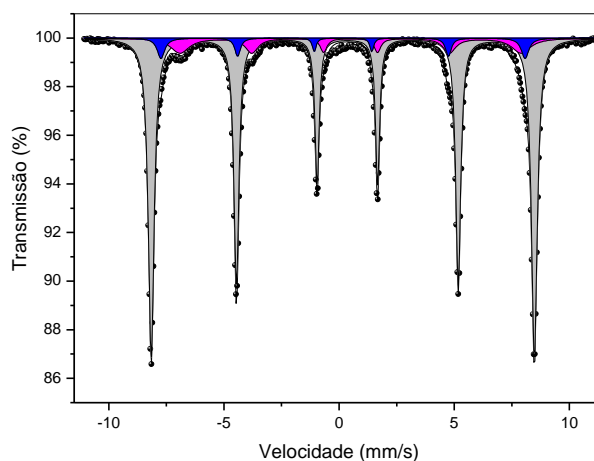


Figura 5.65 – Espectro Mössbauer da amostra magnetítica natural. Hematita (cinza) e magnetita (azul e rosa).

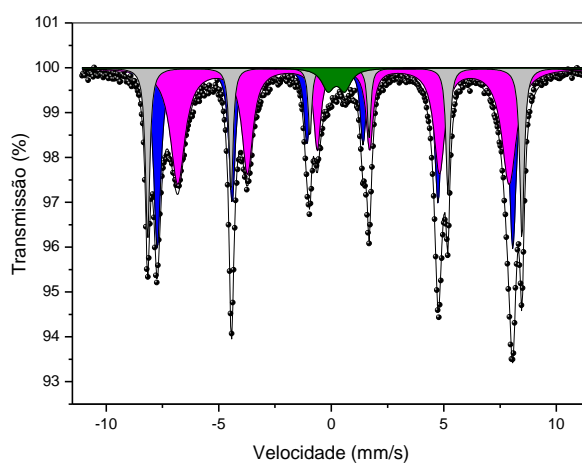


Figura 5.66 – Espectro Mössbauer da amostra Magnético ($B = 1,5$). Hematita (cinza), magnetita (azul e rosa) e calcioferrita (verde).

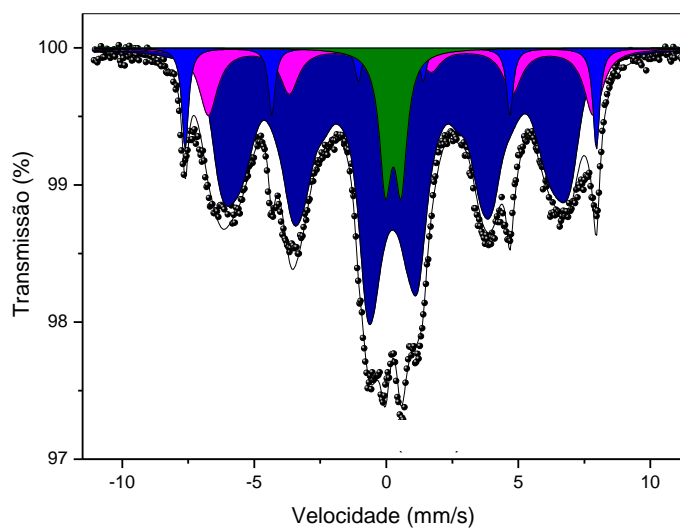


Figura 5.67 – Espectro Mössbauer da amostra Magnético ($B = 3,0$). Magnetita (azul e rosa) e calcioferrita (verde e azul escuro).

6. Discussão dos resultados

Nesse capítulo, os dados obtidos com a caracterização das amostras foram analisados, comparados e discutidos. Os resultados foram organizados em subcapítulos da seguinte maneira: efeito do aumento da basicidade nas pastilhas de cada minério, análise da transformação de fases, ajustes morfológicos, evolução da porosidade e síntese dos mecanismos.

6.1. Efeitos da basicidade na microestrutura

A queima das pastilhas com diferentes basicidades (natural, 1,5 e 3) possibilitou a observação das mudanças microestruturais em cada condição.

6.1.1. Pastilhas produzidas com minério hematítico

Com o aumento da basicidade das pastilhas produzidas com minério hematítico, notou-se uma modificação na composição mineralógica por microscopia óptica (Figura 6.1). De uma forma geral, com o aumento da basicidade nessa amostra, observa-se a seguinte tendência:

- hematita diminui;
- magnetita aumenta;
- ferritas aumentam;
- Silicato praticamente estável.

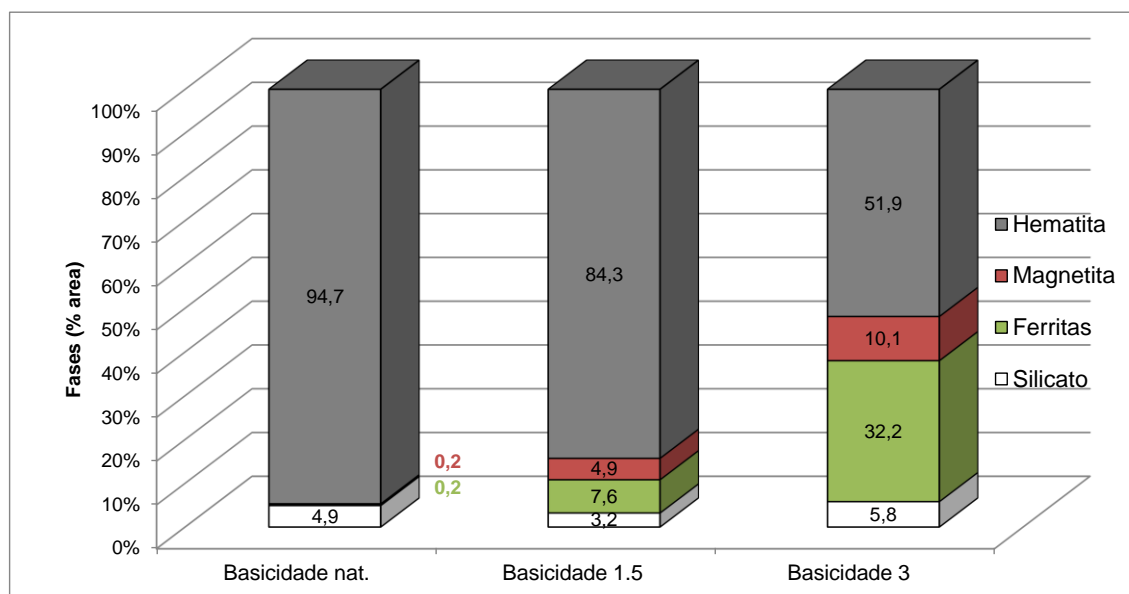


Figura 6.1 – Composição das pastilhas produzidas com minério hematítico determinados por microscopia óptica.

A amostra com basicidade natural é composta majoritariamente por hematita. Levando-se em consideração a composição mineralógica original do minério hematítico (hematita 89%, goethita 8%, quartzo 1%, gibsita <1%, magnetita <1%), nota-se que a maior parte da hematita presente no briquete após a queima, foi originada do próprio minério, enquanto a goethita provavelmente foi decomposta e transformada em hematita. Os demais constituintes como silicato, magnetita e ferritas não alcançaram valores elevados nessa pastilha em função de o minério não fornecer fontes de Ca, Si e Al suficientes para formação de quantidades elevadas desses constituintes.

Com adição de cal virgem e aumento da basicidade da pastilha para 1,5, o comportamento mudou. A hematita continua a ser o constituinte majoritário, mas apresentou redução em relação à condição anterior. Formaram-se quantidades maiores de ferritas e alguma magnetita pôde ser observada. Por ser a hematita a principal fonte de ferro, acredita-se que a formação das calcioferritas tenha consumido parte da hematita. Essa afirmação é corroborada pelo fato de as calcioferritas concentrarem-se ao redor dos poros, que teriam sido gerados a partir do consumo total das partículas de cal que, em contato com as hematitas teriam formado as calcioferritas (Figura 6.2). A variação na quantidade de silicatos não é significativa,

pois a amostra de minério não possui quantidade suficiente de minerais de ganga para a formação da escória (Figura 6.3 b).

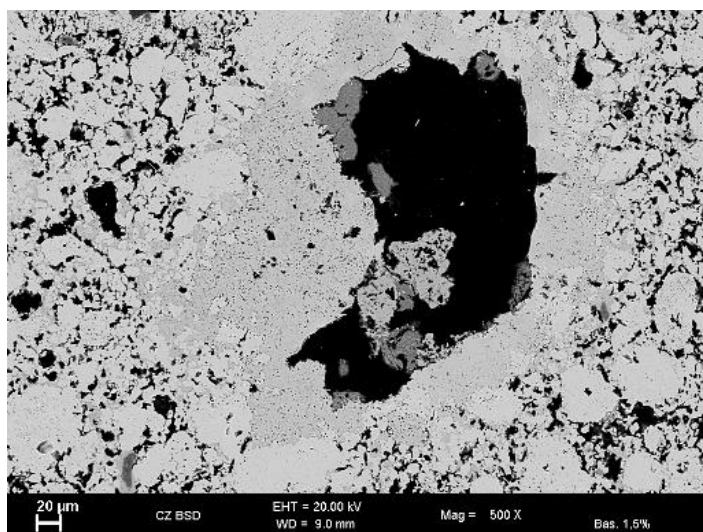


Figura 6.2 – Imagem de MEV-BSD evidenciando ferritas concentradas ao redor dos poros.

Essas condições foram acentuadas na pastilha com basicidade 3,0. A quantidade de calcioferritas aumentou fortemente em detrimento da hematita.

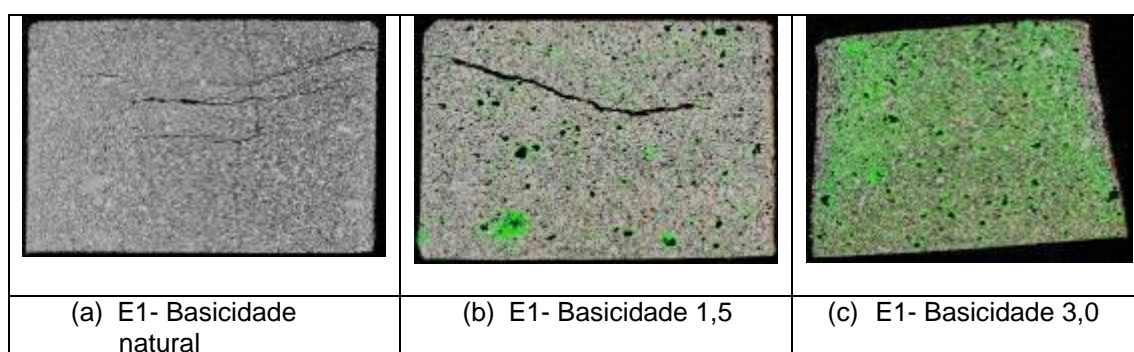
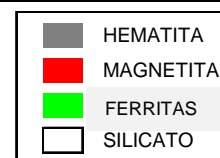


Figura 6.3 – Mapas composicionais gerados por análise de imagens de microscopia óptica com as pastilhas hematíticas.



É interessante observar que, originalmente, o minério não possuía teores significativos de magnetita e foram aumentando gradualmente com o aumento da basicidade. O aumento da magnetita é coerente com o descrito por Meyer (1980), que justifica a formação da magnetita a partir da transformação da própria hematita, desde que haja aumento na basicidade (Figura 3.13).

A porosidade em cada briquete medida pela microscopia óptica aumentou com a elevação da basicidade, conforme mostrado na Figura 6.4.

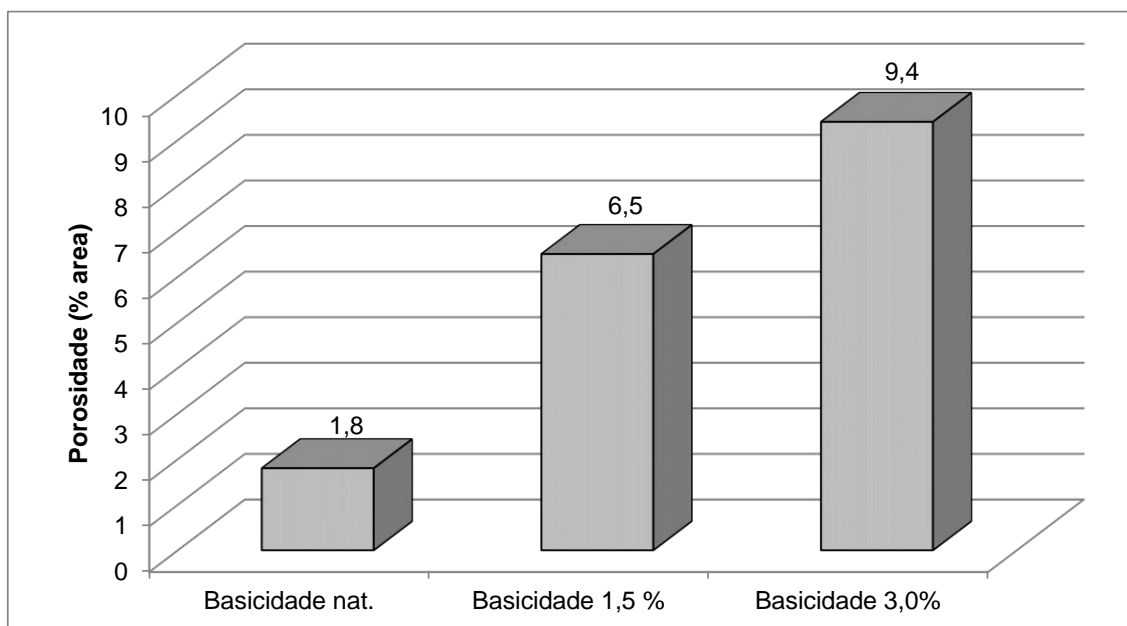


Figura 6.4 – Porosidade determinada por microscopia óptica nas pastilhas produzidas com minério hematítico.

A porosidade nas pastilhas hematíticas foi formada a partir do consumo das fontes de cálcio. Ao se observar os mapas de poros das três basicidades, é possível notar que a primeira condição apresenta poros muito pequenos, inerentes ao empacotamento dos grãos de hematita (Figura 6.5 e Figura 6.6 a).

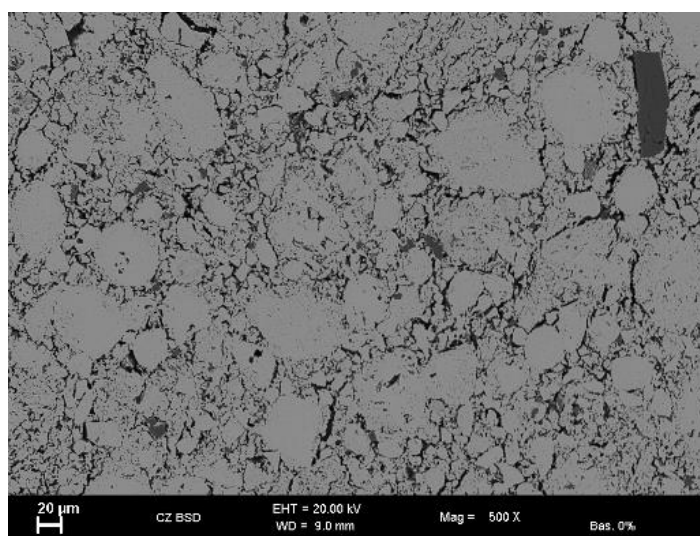


Figura 6.5 – Imagem de MEV-BSD onde é possível observar a porosidade da amostra hematítica com basicidade natural.

Com a adição de cal às misturas, passam a se formar poros maiores, no local onde estavam aquelas partículas (Figura 6.6 b). A basicidade 3,0 eleva a porosidade média, não em consequência do aumento do tamanho dos poros e sim, pelo aumento na quantidade de poros, uma vez que a pastilha com 3,0 possuía quantidade maior de cal (Figura 6.6 c).

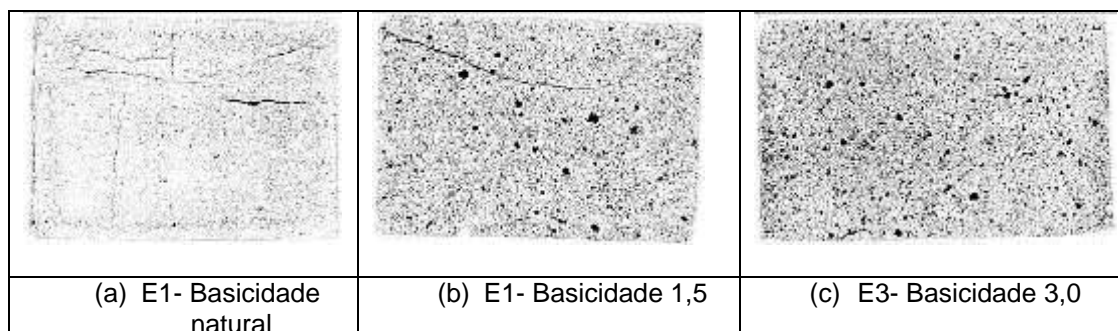


Figura 6.6 – Mapas de porosidade gerados por análise de imagens de microscopia óptica com as pastilhas hematíticas.

6.1.2. Pastilhas produzidas com minério goethítico

O aumento da basicidade de natural para 1,5 nas pastilhas produzidas com minério goethítico não provocou mudanças significativas na composição mineralógica. Entretanto, com 3 de basicidade a composição de fases das pastilhas é completamente diferente (Figura 6.7). De uma forma geral, com o aumento da basicidade nessa amostra, observa-se a seguinte tendência:

- hematita diminui;
- magnetita irregular;
- ferritas aumentam;
- Silicato praticamente estável.

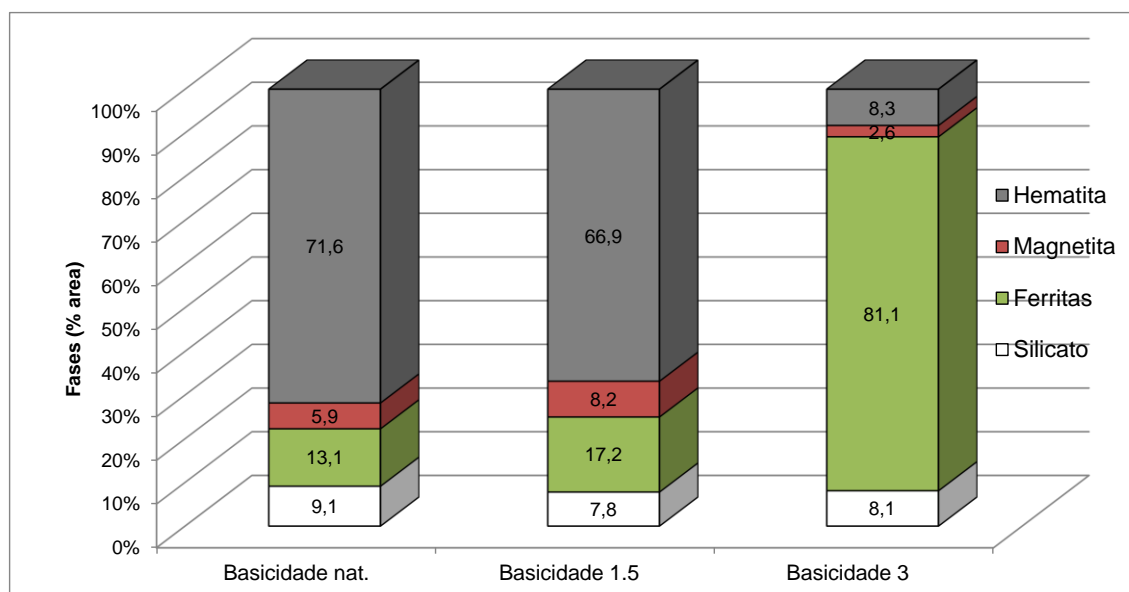


Figura 6.7 – Composição das pastilhas produzidas com minério goethítico determinada por microscopia óptica.

As amostras com basicidade natural e 1,5 são compostas majoritariamente por hematita. Levando-se em consideração a composição mineralógica original do minério goethítico (hematita 17%, goethita 83%, magnetita <1%), nota-se que a maior parte da hematita presente no briquete após a queima, foi originada pela decomposição da goethita original que se transformou em hematita. Em função da disponibilidade de minerais de ganga, formaram-se ferritas e silicatos nas duas amostras, com proporções relativas aproximadas. (Figura 6.8 a e Figura 6.8 b).

Com adição de cal virgem e aumento da basicidade da pastilha para 3,0, o comportamento mudou. As ferritas passam a ser o constituinte amplamente majoritário na amostra. Na Figura 6.8 c é possível observar que o formato da pastilha é mais irregular, diferente das demais, em função do caráter fluído que foi conferido pelas grande formação de ferritas.

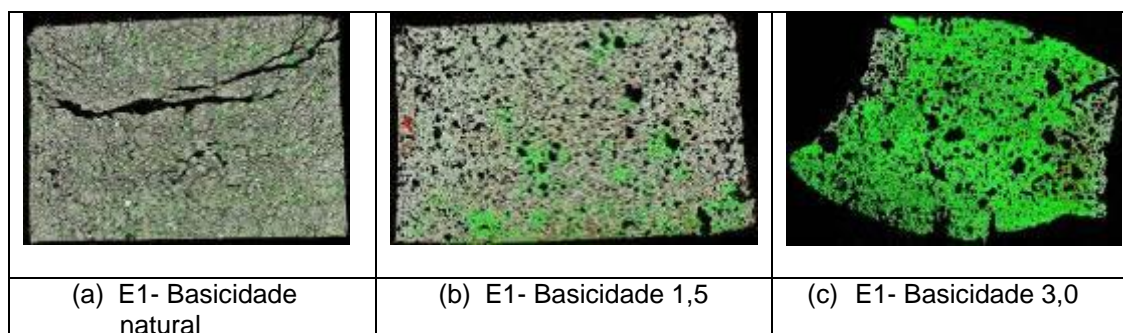
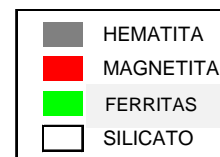


Figura 6.8 – Mapas composicionais gerados por análise de imagens de microscopia óptica com as pastilhas goethíticas.



A redução dramática na quantidade de hematita pode ser notada na Figura 6.9 onde nota-se a predominância de ferritas na microestrutura. Nessa condição de basicidade, as hematitas oriundas da decomposição da goethita, mostraram-se favoráveis a ceder Fe, reagindo com CaO para formar as calcioferritas. Outra possibilidade para explicar a formação das ferritas é o fato de a hematita gerada a partir da decomposição da goethita ser microporosa, facilitando a reação da hematita com o CaO.

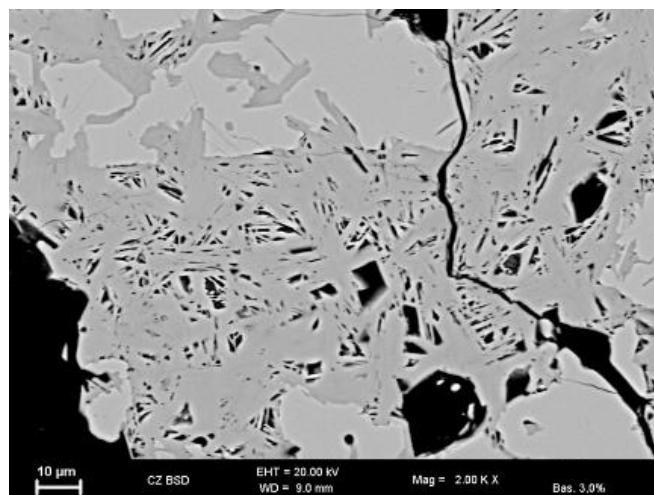


Figura 6.9 – Imagem de MEV-BSD com predominância de ferritas na amostra produzida com minério goethítico.

A porosidade em cada briquete medida pela microscopia óptica aumentou com a elevação da basicidade, conforme mostrado na Figura 6.10.

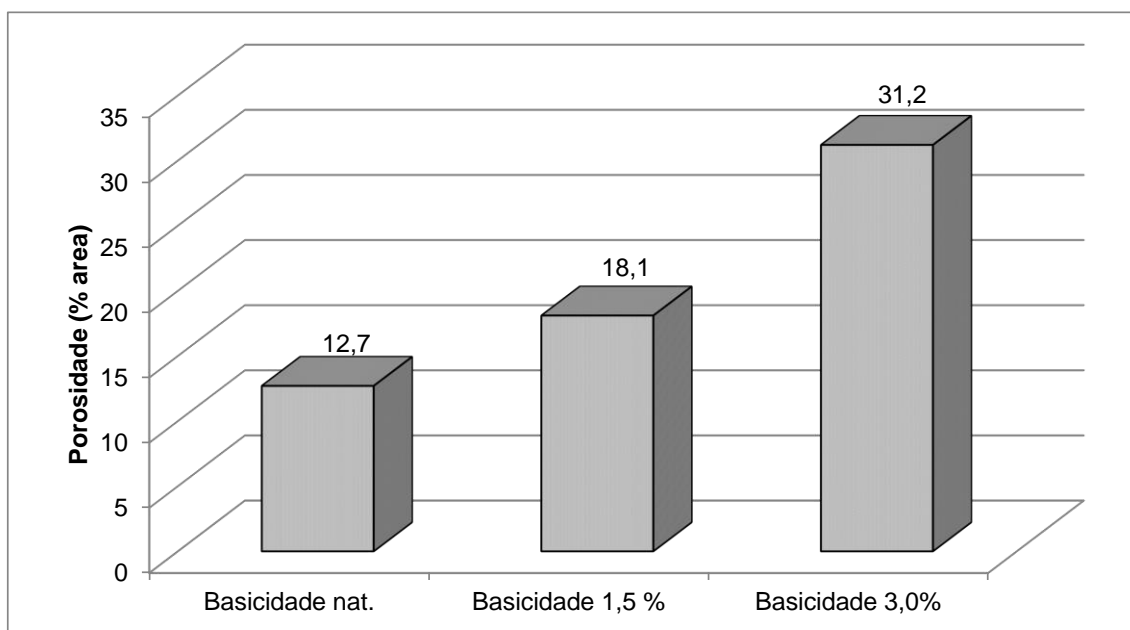


Figura 6.10 – Porosidade determinada por microscopia óptica nas pastilhas produzidas com minério goethítico.

A porosidade nas pastilhas goethíticas foi formada a partir do consumo das fontes de cálcio e também devido aos espaços gerados pela desidroxilação da goethita. Ao se observar os mapas de poros das três basicidades, é possível notar que, além da quantidade, o tamanho dos poros também aumenta com a elevação da basicidade (Figura 6.11). Nesse caso, o diâmetro médio dos poros nas pastilhas com basicidade 1,5 e 3,0 deve ser maior que o diâmetro médio das partículas de cal, uma vez que além do consumo de CaO, os poros também foram formados pela perda de água estrutural das goethitas.

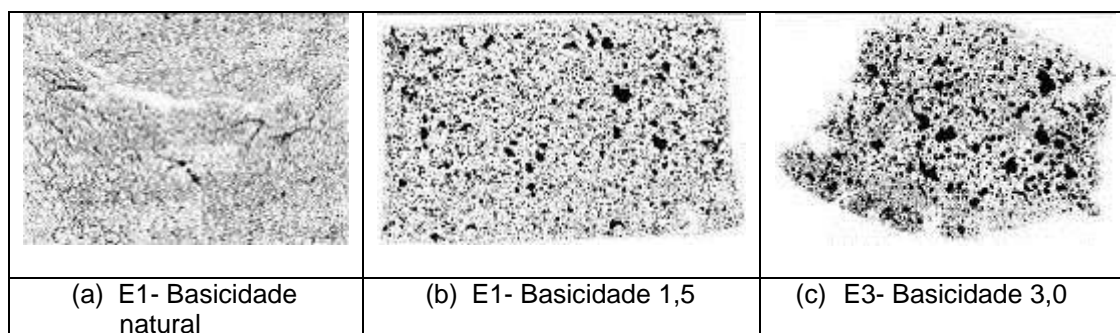


Figura 6.11 – Mapas de porosidade gerados por análise de imagens de microscopia óptica com as pastilhas goethíticas.

6.1.3. Pastilhas produzidas com minério magnetítico

Com o aumento da basicidade das pastilhas produzidas com minério magnetítico, notou-se uma modificação na composição mineralógica por microscopia óptica (Figura 6.12). De uma forma geral, com o aumento da basicidade nessa amostra, observa-se a seguinte tendência:

- hematita diminui;
- magnetita irregular;
- ferritas aumentam;
- Silicato irregular.

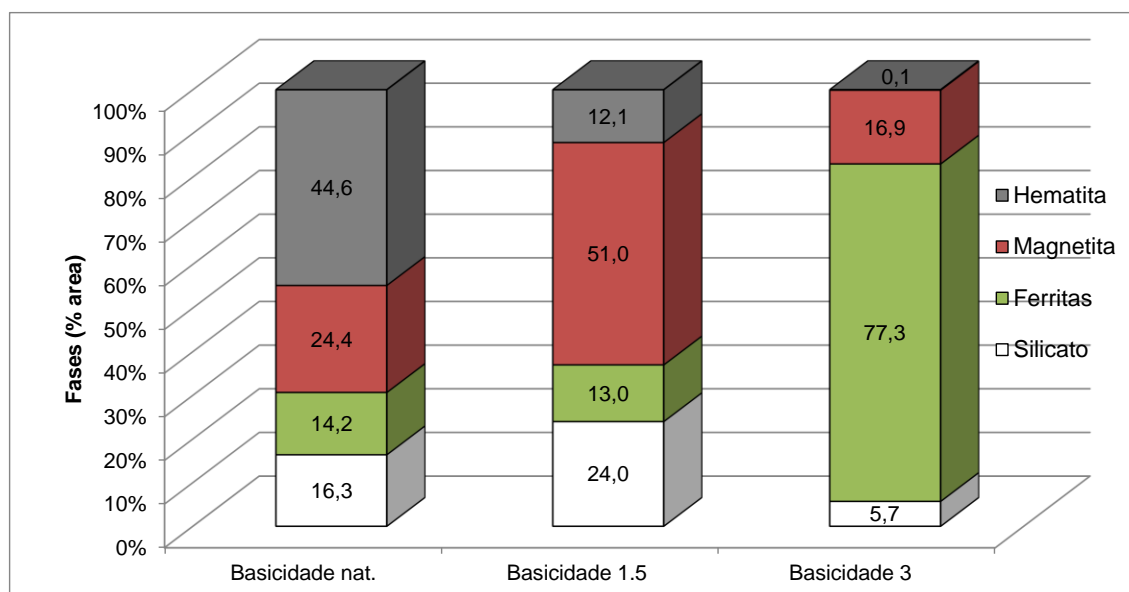


Figura 6.12 – Composição das pastilhas produzidas com minério magnetítico determinada por microscopia óptica.

Na pastilha com basicidade natural é possível notar uma acentuada formação de hematita com o efeito da temperatura no forno irradiante. O minério que deu origem a essas pastilhas é essencialmente magnetítico (hematita 11%, goethita 2%, magnetita 77%, quartzo 6%). Na pastilha, o que se vê é uma forte redução na

quantidade de magnetita, em detrimento de um aumento na hematita, resultado da oxidação da magnetita.

É possível observar a transformação de magnetita em hematita na Figura 6,13, onde nota-se que os grãos de magnetita estão sendo oxidados a partir das bordas.

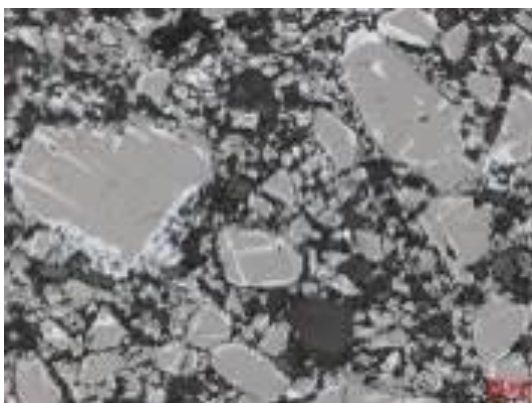


Figura 6.13 – Grãos de magnetita sendo transformado em hematita. Imagem de detalhe obtida por microscopia óptica.

Na amostra com basicidade 1,5 a magnetita torna-se o componente principal com aumento na porcentagem de silicatos. Na pastilha com basicidade 3,0 ocorreu ampla formação de ferritas, com forte redução dos silicatos e o consumo de toda a hematita da amostra (Figura 6.14 a e b). A grande quantidade de ferritas na pastilha com 3,0 de basicidade conferiu-lhe aspecto fluído após o ensaio em forno irradiante (Figura 6.14 c).

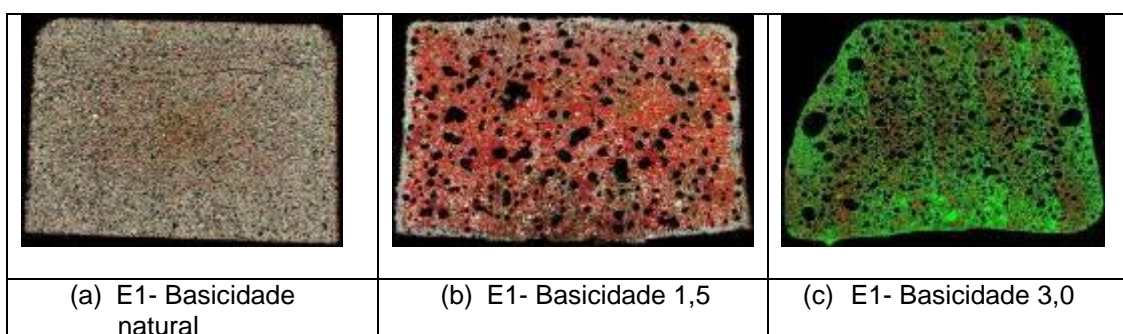
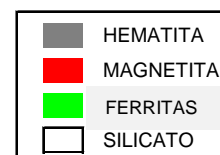


Figura 6.14 – Mapas composicionais gerados por análise de imagens de microscopia óptica com as pastilhas magnéticas.



Da mesma forma que ocorreu com os demais minérios, a porosidade em cada briquete magnético aumenta com a elevação da basicidade, conforme mostrado na Figura 6.15.

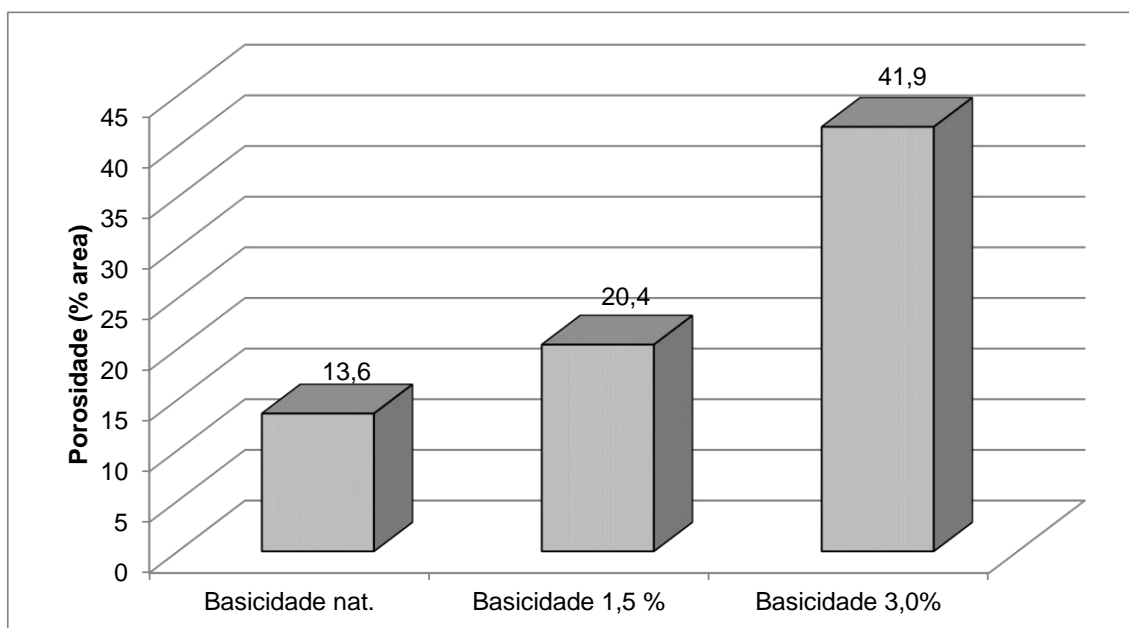


Figura 6.15 – Porosidade determinada por microscopia óptica nas pastilhas produzidas com minério magnetítico.

A porosidade nas pastilhas magnéticas foi formada a partir do consumo das fontes de cálcio. Ao se observar os mapas de poros das três basicidades, é possível notar que a primeira condição apresenta poros muito pequenos, inerentes ao empacotamento dos grãos de magnetitas. Com a elevação da basicidade há aumento do tamanho dos poros em função do consumo do CaO (Figura 6.16 b e Figura 6.16 c).

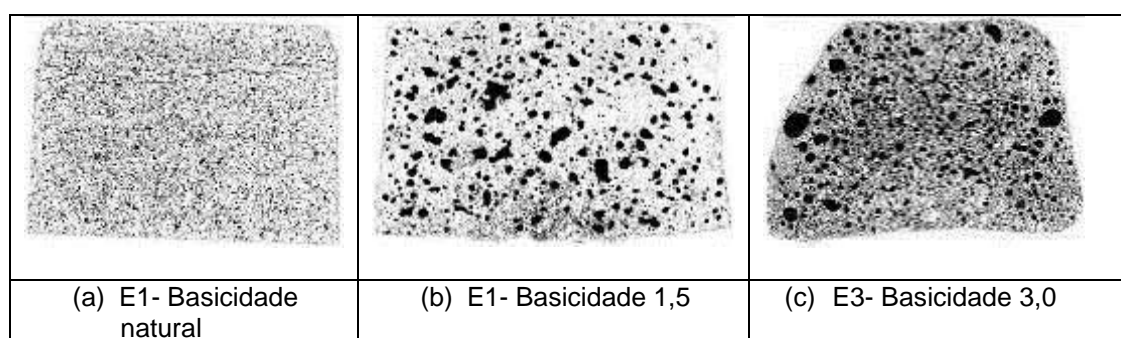


Figura 6.16 – Mapas de porosidade gerados por análise de imagens de microscopia óptica com as pastilhas magnéticas.

6.2. Formação/transformação de fases

Ao se comparar a quantificação de fases obtida por microscopia óptica, é possível observar um padrão bastante claro de mudança de fases que foi semelhante em

pastilhas de minérios diferentes: com o aumento da basicidade, diminui a quantidade de hematita e aumenta a quantidade de ferritas. Esse fato é demonstrado nos gráficos da Figura 6.17.

Esse padrão pode ser explicado pelo fato de a hematita ceder átomos de Fe para a formação das calcioferritas e também dos silicatos de ferro.

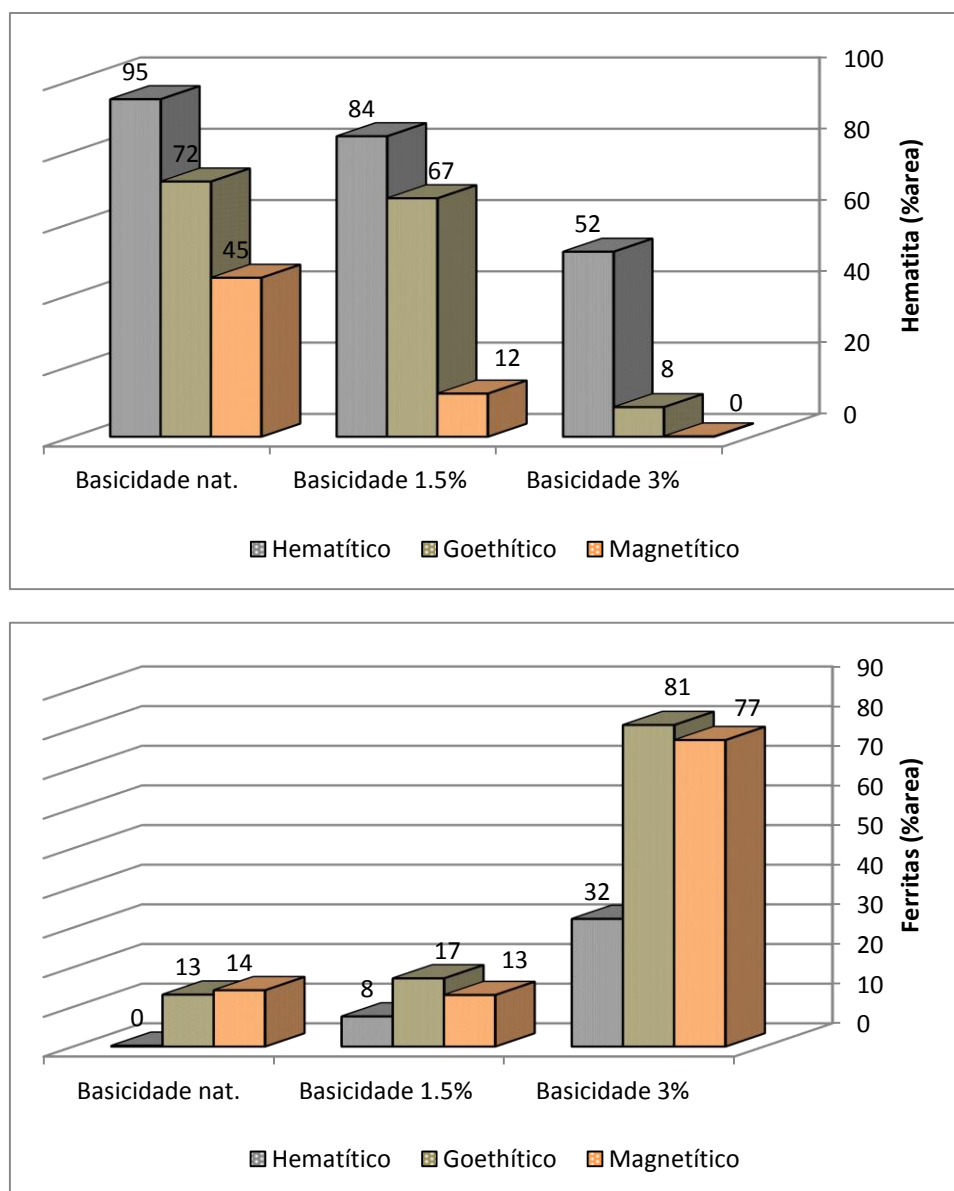


Figura 6.17 – Formação de hematita e ferritas nas pastilhas determinadas por microscopia óptica.

A formação/transformação de magnetita mostrou um padrão mais complexo do que a hematita e as ferritas. A atenta observação da variação da magnetita nas diferentes amostras permite as seguintes observações:

- Na amostra de minério hematítico, a formação de magnetita aumenta com a basicidade.
- Na amostra de minério goethítico, a porcentagem de magnetita é bastante próxima para as basicidades natural e 1,5, enquanto diminui significativamente na basicidade 3,0. Esse fato está relacionado a quantidade de hematita que é formada a partir da goethita do minério. Na basicidade 3,0, ocorreu maior consumo da hematita para a formação das ferritas;
- Na amostra de minério magnetítico, a maior quantidade de magnetita foi alcançada na basicidade 1,5. A elevada formação de ferritas na basicidade 3,0 consumiu o Fe disponível nos óxidos de ferro, incluindo a magnetita.

A formação/transformação de silicatos é praticamente constante nas três basicidades para o caso das pastilhas produzidas com minérios hematítico e goethítico, ressaltando que esses minérios possuíam teores de SiO_2 de 2,25% e 5,63% respectivamente. No caso do minério magnetítico, que possui teor de SiO_2 expressivamente mais alto que os demais (13,26%), o comportamento na formação dos silicatos foi diferente. Houve aumento na porcentagem de silicatos entre a basicidade natural e 1,5, enquanto ocorreu um acentuado decréscimo na basicidade 3,0 (Figura 6.18). Esse fato pode ser explicado pela maior formação de silicatos de cálcio e ferro em detrimento das calcioferritas. Essa suposição será testada mais a frente com os resultados de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer.

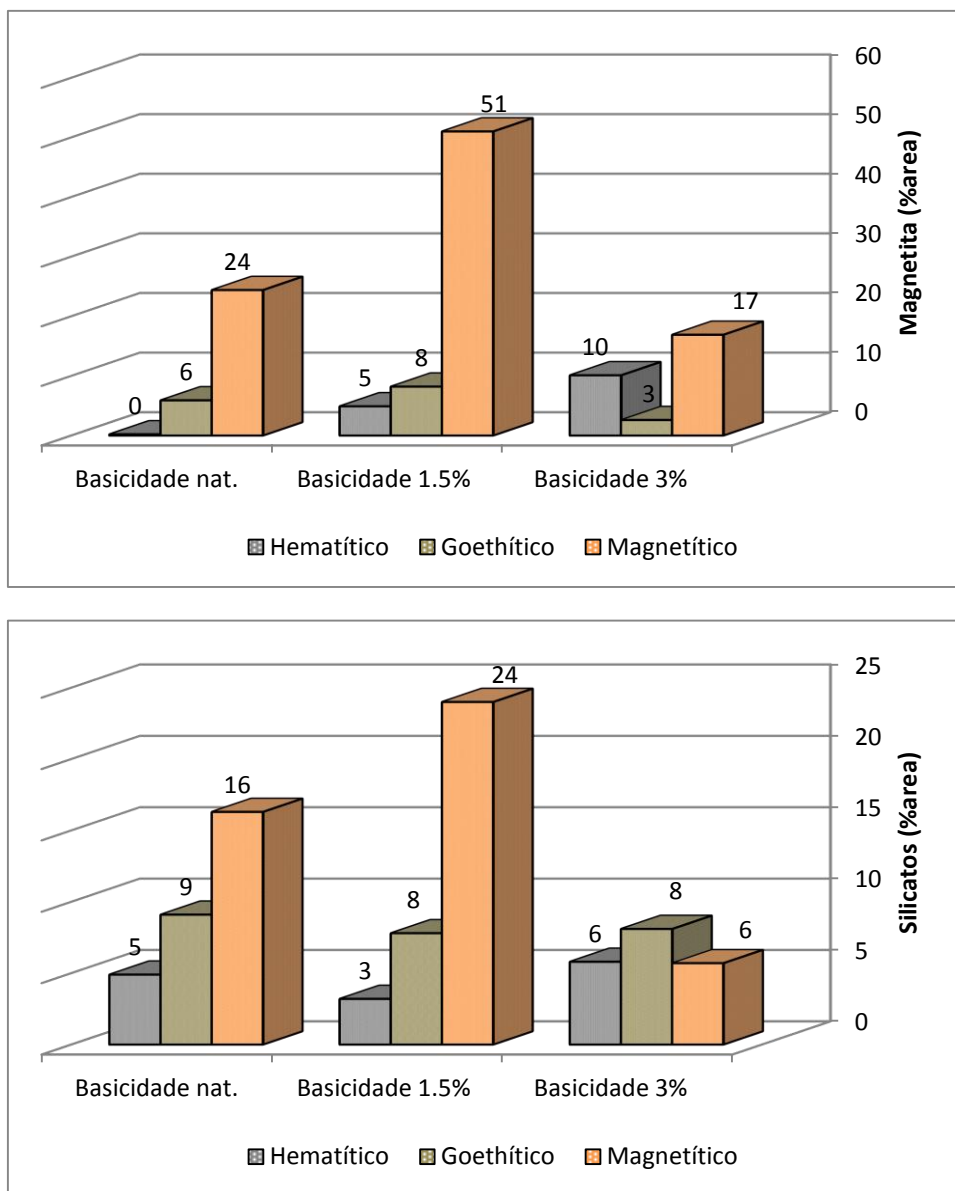


Figura 6.18 – Formação de magnetita e silicatos nas pastilhas determinadas por microscopia óptica.

Nesse contexto, as análises de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer assumem papel importante uma vez que permitem a identificação e diferenciação de algumas fases formadas.

Na Tabela 6.1 são mostrados os resultados das fases principais das amostras identificadas por difração de raios-X. A hematita é a principal fase em todas as pastilhas, com exceção das pastilhas produzidas com minério magnetítico, onde a magnetita é a principal fase. Esses resultados corroboram com a microscopia óptica.

Especial atenção deve ser dada a Tabela 6.1 que contém a identificação das fases secundárias e minoritárias, principalmente as ferritas. Vale a pena comentar, que as fases propostas nesse trabalho são sugestivas, uma vez que a precisa identificação dos picos de difração é muito dificultada em função da complexidade dessas fases cristalinas (excesso de picos na mesma região, sobreposições e baixa cristalinidade das fases no difratograma).

Pela técnica de difração de raios-X, calcioferritas e silicatos de cálcio e ferro só foram detectados a partir da basicidade 1,5, não sendo detectadas em nenhuma pastilha natural. A fase de calcioferrita $\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$ foi identificada como a principal calcioferrita presente nas amostras. Além dessa calcioferrita principal, as amostras preparadas com 3,0% de basicidade apresentaram outras variações de calcioferritas: CaFe_4O_6 e $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$ nas amostras hematítica e goethítica; $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ apenas na amostra magnetítica.

Já o silicato que ocorre com maior frequência nas amostras de basicidade 1,5 e 3,0 foi identificado como sendo Ca_2SiO_4 . Variações nas fórmulas com substituições por Al e também com diferentes estequiometrias puderam ser identificadas.

Tabela 6.1 . Fases cristalinas presentes nas amostras, conforme determinadas pela difração de raios-X.

Amostras	Basicidade	Hematita	Magnetita	Quartzo	Cristobalita
Hemat.	0	x		x	x
	1,5	x			
	3,0	x		x	
Goethit.	0	x		x	x
	1,5	x			
	3,0	x			
Magnet.	0	x	x	x	x
	1,5	x	x		
	3,0		x		

Nota: x=presente

Amostras	Basicidade	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$	CaFe_4O_6	$\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Ca_2SiO_4	CaAl_2O_4	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$(\text{Ca,Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_9$	$(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_3$
Hemat.	0									
	1,5	x				x	x			
	3,0	x	x	x		x				x
Goethit.	0									
	1,5	x							x	
	3,0	x	x	x		x		p		
Magnet.	0									
	1,5	x							x	
	3,0	x			x	x				

Nota: x=presente; p=provável

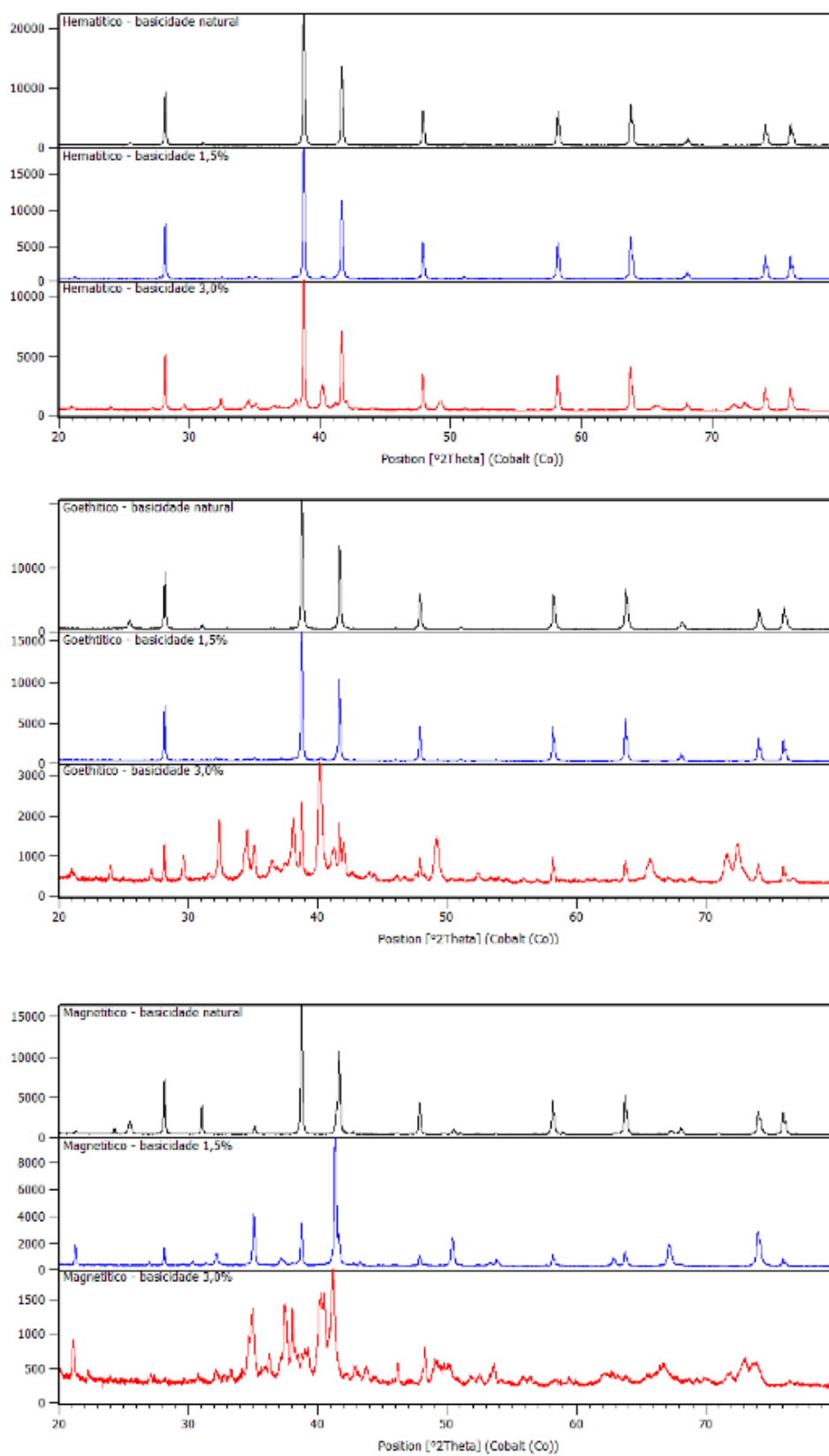


Figura 6.19 – Difractogramas de raios-X obtidos em cada condição com destaque para as transformações ocorridas em cada amostra.

A técnica de espectroscopia Mössbauer, onde somente analisam-se fases que contenham Fe na composição, corrobora os resultados da difração de raios-X na identificação das calcioferritas. Nas amostras com 1,5 e 3,0 de basicidade foi identificado um dubleto atribuído à fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$, a qual é a principal calcioferrita produzida a partir dos minérios hematítico e goethítico. Para a pastilha produzida com o minério magnetítico, a principal calcioferrita é responsável por um sexteto para uma fase $\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$, viabilizando a possibilidade de tratar-se da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ que foi identificada pela difração de raios-X ou por outra calcioferrita com menor quantidade de ferro se comparada a $\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$. A Tabela 6.2 contém os resultados dessa técnica.

Tabela 6.2 . Área subespectral relativa (RA em %) obtida no ajuste dos espectros Mössbauer.

Amostra	Basicidade	Hematita (Fe_2O_3)	Magnetita* (Fe_3O_4)	Ca-ferrita (dubleto) ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$)	Ca-ferrita (sexteto) ($\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$)
Hemat.	0	100			
	1,5	96		4	
	3,0	58		31	12
Goethit.	0	100			
	1,5	95		5	
	3,0	15		60	25
Magnet.	0	81	19		
	1,5	19	78	3	
	3,0		19	8	73

Nota: *O valor de RA para a magnetita corresponde à soma das áreas dos dois sextetos desta fase.

6.3. Ajuste morfológico

A queima de aglomerados de minério de ferro com basicidades variadas envolve a formação de fases líquidas. Dessa forma, uma modificação microestrutural importante que pode ser observada em estudos desse tipo é o ajuste morfológico dos grãos, que

consiste em observar a morfologia, hábito, crescimento, arredondamento, recristalização, modificação da porosidade e mudanças na matriz dos constituintes. Nas Tabelas 6.3 a 6.5 são mostradas os principais aspectos morfológicos em cada mistura. As imagens da tabela foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura com detector de elétrons retroespalhados.

Tabela 6.3 . Ajuste morfológico nas pastilhas produzidas com minério hematítico.

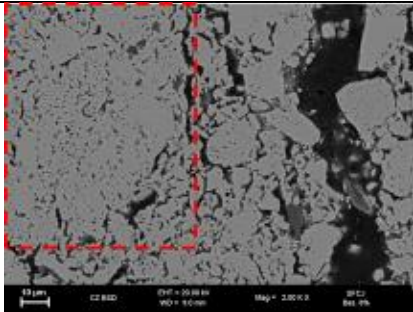

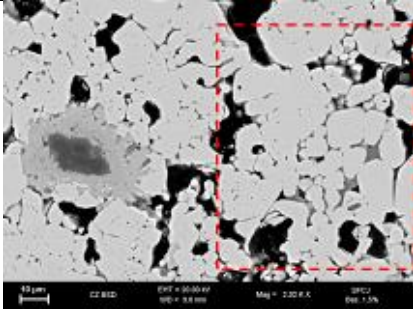

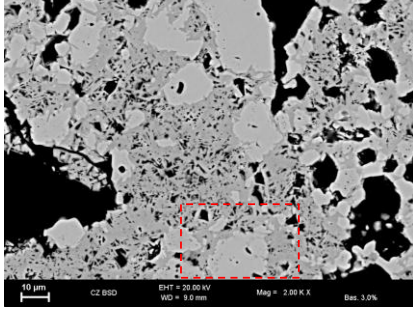

Basicida de	Microestrutura	Morfologia esquemática	Descrição
Bas. Natural			<p>Cristais anédricos de hematita porosa com fase líquida ao redor dos grãos, sem cimentação. Pequenos bolsões de ferritas e silicatos.</p>
Bas.1,5			<p>Cristais subeuédricos de hematita compacta (sem poros) arredondadas com fase líquida unindo os grãos. Formação de emaranhados de ferritas colunares ao redor dos poros.</p>
Bas. 3,0			<p>Cristais subeuédricos de hematitas compactas, com intensa formação de fase líquida na matriz do aglomerado. Ferritas com morfologia colunar em emaranhados.</p>

Tabela 6.4 . Ajuste morfológico nas pastilhas produzidas com minério goethítico.

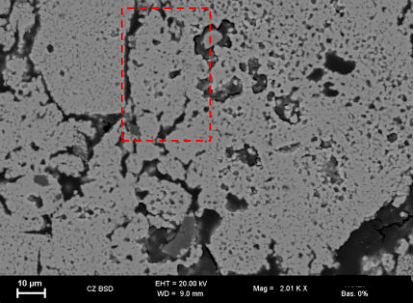
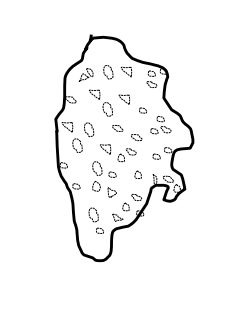
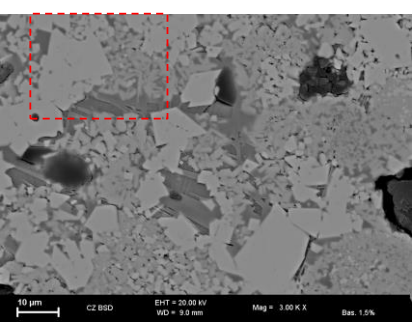
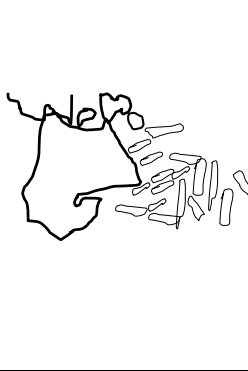
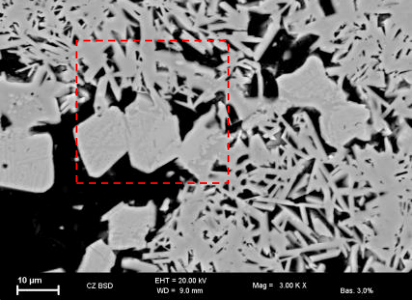
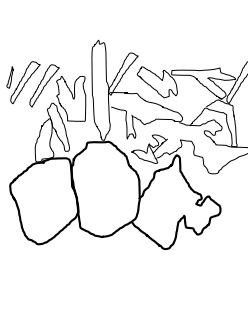
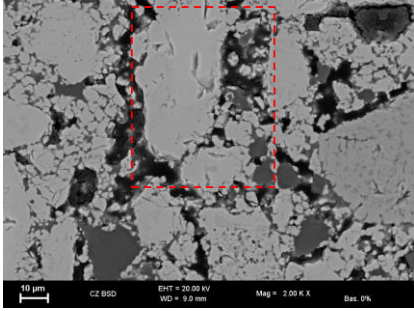
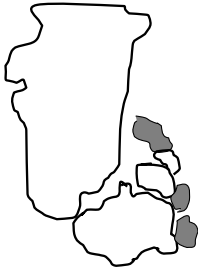
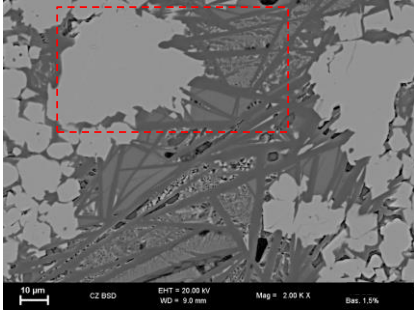

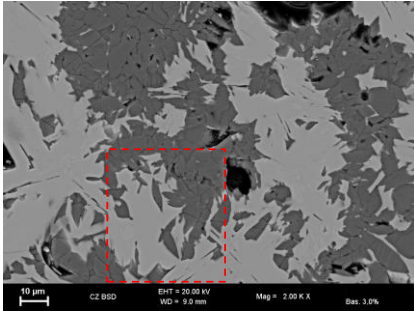
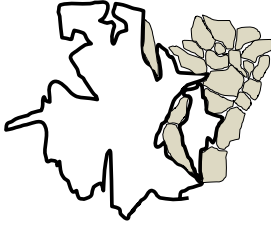
Basicidade	Microestrutura	Morfologia esquemática	Descrição
Bas. Natural			Cristais anédricos de hematitas com porosidade elevada com aspecto de couve-flor. Pequenos bolsões de ferritas e silicatos.
Bas. 1,5			Cristais euédricos de hematitas compactas com formação de silicato na matriz do aglomerado, algumas vezes com forma acicular. Marcante ocorrência de ferritas colunares.
Bas. 3,0			Cristais euédricos de hematitas compactas com silicatos com forma acicular. Ferritas colunares mais desenvolvidas e presença de ferritas aciculares.

Tabela 6.5 . Ajuste morfológico nas pastilhas produzidas com minério magnético.

Basicidade	Microestrutura	Morfologia esquemática	Descrição
Bas. natural			<p>Cristais subeuédricos de óxido de ferro com porosidade incipiente. Grãos grandes e isolados de silicatos com pouca formação de fase líquida na matriz. Pequenos bolsões de ferritas e silicatos.</p>
Bas.1,5			<p>Cristais subeuédricos compactos de óxido de ferro (sem porosidade). Grandes cristais de silicatos com forma acicular. Formação de matriz com silicatos e ferritas aciculares.</p>
Bas. 3,0			<p>Cristais anédricos compactos de óxido de ferro (sem porosidade). Matriz homogênea formada por grãos médios de silicatos arredondados e ferrita colunar.</p>

6.4. Evolução da porosidade

O comportamento da porosidade foi o mesmo em todas as amostras: houve aumento da porosidade com elevação da basicidade (Figura 6.20). Esse aumento na porosidade está relacionado ao consumo e fluidização das partículas de CaO, além das recristalizações e transformações dos óxidos de ferro.

Dentre os dois mecanismos citados, destaca-se que o consumo de CaO seja o principal parâmetro na formação de porosidade desses aglomerados. Ressalta-se que as misturas que formaram as pastilhas desse trabalho não possuem combustível (antracito, carvão, coque). Nas sinterizações e pelotizações industriais, os combustíveis são consumidos durante a queima e contribuem para a formação dos poros.

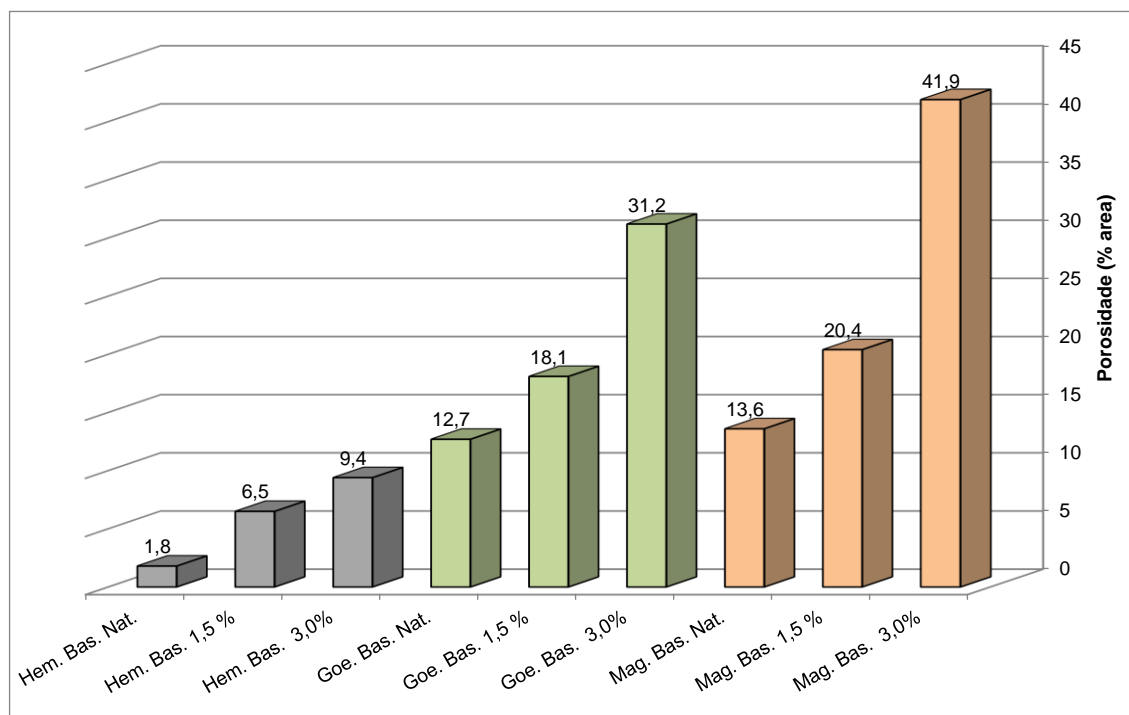


Figura 6.20 – Evolução da porosidade em cada amostra com o aumento da basicidade.

No caso das pastilhas produzidas apenas com minério de ferro e CaO é clara a relação entre a formação de ferritas e o aumento da porosidade, variando em maior ou menor intensidade de acordo com as particularidades de cada mistura (Figura 6.21). Uma exceção foi registrada na amostra magnética com basicidade 1,5, quando a porosidade foi semelhante à amostra natural.

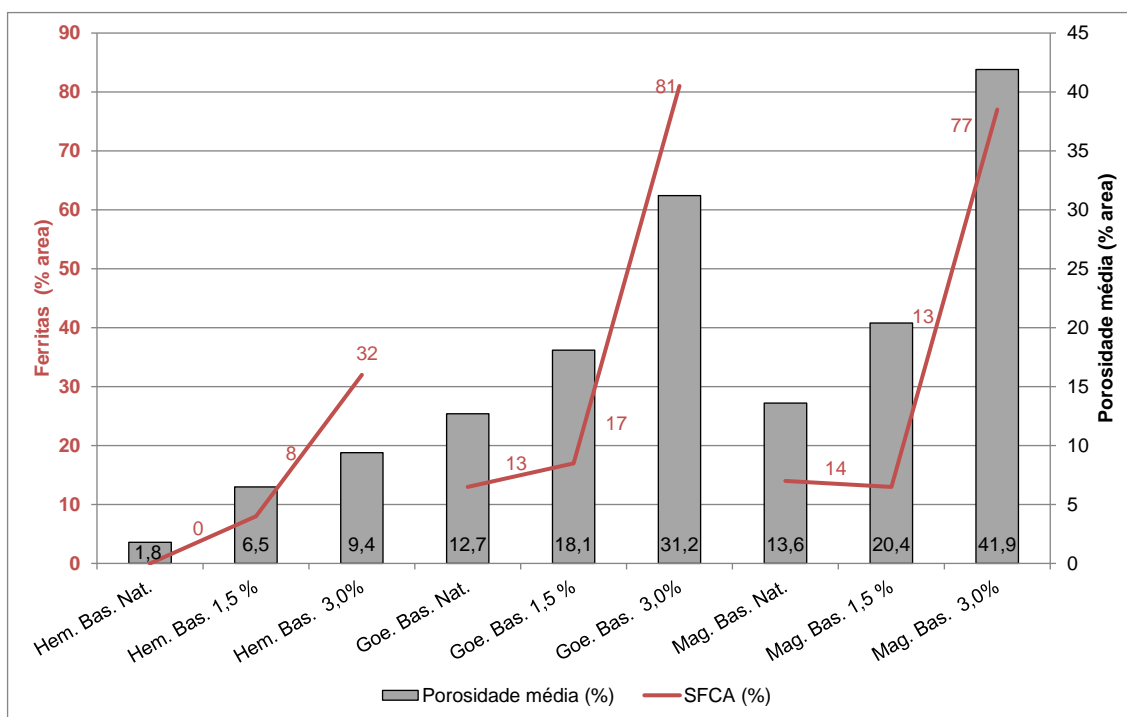


Figura 6.21 – Gráfico comparativo entre a porosidade média em cada condição e a formação de ferritas.

Portanto, pode-se concluir que a porosidade dos aglomerados aumenta com o aumento da basicidade, em consequência da formação das fases fluidas.

6.5. Síntese dos parâmetros microestruturais

Na Tabela 6.6 são mostrados os principais parâmetros obtidos na caracterização das pastilhas produzidas com diferentes minérios.

Tabela 6.6 . Síntese dos principais parâmetros microestruturais obtidos no estudo.

Principal mineral de ferro no minério	Principal óxido de ferro nas pastilha após a queima	Principal tipo de calcioferrita	Principal tipo de silicato de cálcio	Morfologia predominante das ferritas	Porosidade
Hematita (Fe ₂ O ₃)	Hematita	Ca ₂ Fe ₂₂ O ₃₃	Ca ₂ SiO ₄	Colunar	Aumenta com a elevação da basicidade
Goethita (FeOOH)	Hematita	Ca ₂ Fe ₂₂ O ₃₃	Ca ₂ SiO ₄	Colunar	Aumenta com a elevação da basicidade e pela decomposição da goethita
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Magnetita	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Ca ₂ SiO ₄	Acicular	Aumenta com a elevação da basicidade

7. Conclusões

Durante o processo de queima, toda a goethita presente nos minérios é rapidamente transformada em hematita, a partir de um processo de desidroxilação, iniciada a aproximadamente 250°C. As hematitas, sejam elas formadas a partir da goethita ou originais do minério, algumas vezes se reduzem a magnetita, embora a maior parte da hematita não sofra alteração. Já a magnetita original dos minérios sofre oxidação a hematita em condição de baixa basicidade. Tanto hematita quanto magnetita cedem Fe para a formação de calcioferritas em basicidades mais altas.

Observou-se que, estando a fonte principal de ferro sob a forma de hematita, formou-se principalmente a calcioferrita do tipo $\text{Ca}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{33}$. Isso foi observado nas amostras hematítica e goethítica, sendo que nessa última, toda a goethita foi transformada primeiro em hematita (por volta de 250°C), antes de ceder ferro para a formação das calcioferritas. Quando a fonte de ferro está na forma de magnetita, formou-se preferencialmente calcioferrita do tipo $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. O principal silicato formado em todas as amostras foi do tipo Ca_2SiO_4 , sendo que na amostra magnetítica a formação dessa fase foi muito acentuada em função da composição química do minério original. Silicatos de cálcio e alumínio foram observados nas amostras de pastilha hematítica e goethítica (respectivamente CaAl_2O_4 e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), em função dos minérios originais possuírem disponibilidade de alumina. Variações de silicatos de cálcio com ferro na estrutura também foram detectadas de forma minoritária $(\text{Ca,Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_9$ e $(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_3$.

De uma forma geral a porosidade aumenta com o aumento da basicidade, em função do consumo das partículas de CaO para formação de calcioferritas. Na pastilha produzida com minério goethítico, ainda há a contribuição da porosidade gerada durante a desidroxilação da goethita a hematita.

A morfologia dos cristais de hematita/magnetita, silicatos e ferritas mostrou forte dependência com a basicidade das misturas.

- *Hematitas*: com basicidade natural, as hematitas apresentaram cristais subeuédricos com porosidade variada. Com o aumento da basicidade os cristais de hematitas secundárias tornam-se compactos, sem porosidade. Podem adquirir formas mais regulares tornando-se euédricos ou, no caso da magnetita, cristais anédricos;

- *Silicatos*: com basicidade natural, os silicatos ocorreram de forma restrita sob a forma de grãos ou pequenos bolsões isolados ou em contato com óxidos de ferro. Com o aumento da basicidade, os silicatos passaram a compor a matriz e adquiriram formas aciculares em algumas amostras;
- *Ferritas*: com basicidade natural, ocorrem sob a forma de bolsões isolados ou em contato com a hematita. Com o aumento da basicidade, passam a figurar na matriz e a formar emaranhados ao redor de poros, onde provavelmente estava uma fonte de cálcio que foi consumida e transformada em ferrita. Adquirem formas predominantemente colunares nas amostras hematítica e goethítica e acicular na amostra magnetítica.

8. Sugestões para trabalhos futuros

Nessa dissertação foram testados diversos parâmetros que influenciam a formação da microestrutura dos aglomerados de diferentes minérios de ferro. Para efeitos comparativos, duas propriedades importantes foram mantidas constantes para os três casos:

- temperatura de queima a 1280°C: a queima das pastilhas foi mantida a essa temperatura por ser reconhecida na literatura como a temperatura ideal de formação das calcioferritas;
- teor de sílica natural dos minérios: os minérios apresentam teores de ganga diferentes em função de sua origem. Esse fato pode influenciar na formação de fases, como calcioferritas e silicatos de ferro e cálcio.

Entretanto, em processos industriais essas duas propriedades podem variar de forma controlada. Os fornos podem operar em temperaturas mais baixas em algumas condições (como a etapa de pré-queima, por exemplo) e também podem alcançar temperaturas mais elevadas. A composição química das misturas é frequentemente controlada a fim de se obter aglomerados com a qualidade química desejada. Dessa forma, o teor de sílica dos minérios pode ser modificado para se adequar a uma determinada mistura.

Dessa forma, sugerem-se trabalhos futuros abordando a investigação dessas propriedades sobre a microestrutura dos três tipos de minério, da forma como segue:

- A temperatura de queima pode influenciar na transformação de fases, porosidade e microestrutura geral dos aglomerados, como demonstrado por Zhang *et al.* (2012). Propõe-se que sejam feitos ensaios adicionais de queima de pastilhas com os três tipos de minérios, sob as seguintes temperaturas: 1160°C e 1320°C. Com as informações geradas a essas temperaturas, adicionadas às informações geradas a 1280°C nessa dissertação, ter-se-á um perfil completo da formação da microestrutura em processos industriais de aglomeração.
- O teor de sílica dos minérios pode influenciar na formação de fases. Portanto, uma proposta para trabalhos futuros é que se façam processos de concentração ou separação de sílica nos minérios, para que todos possam ser

testados com o mesmo teor de sílica. Para igualar o teor de sílica nos três minérios testados nessa dissertação, duas possibilidades são: 1) reduzir o teor de quartzo dos minérios goethítico e magnetítico a cerca de 2%, que é o teor do minério hematítico; 2) aumentar o teor de quartzo dos minérios hematítico e goethítico para cerca de 13%, que é o teor aproximado do minério magnetítico. Ressalta-se que, caso seja feito o experimento em que o teor de quartzo seja aumentado, é importante que a fonte de sílica seja natural daquele mesmo minério, uma vez que o objetivo é comparar o comportamento dos materiais de origens diferentes e sob mesmas condições. Para evitar possíveis diferenças estruturais no quartzo e outras fases de sílica, é importante que a elevação no teor seja feita com material do próprio minério. As duas condições propostas podem ser conseguidas por meio de uma campanha de beneficiamento dos minérios.

- Uma terceira sugestão é em relação a adição de fontes de MgO na mistura. Não é incomum a utilização de aglomerados com alto MgO em altos-fornos. Entretanto, sabe-se pouco sobre o efeito da formação das magnesioferritas e outras fases na microestrutura, assim como sua influência sobre propriedades físicas e metalúrgicas dos aglomerados.

Outro fator importante que deve ser observado é em relação às misturas de minério. Nessa dissertação foram estudados os minérios essencialmente puros, a fim de conhecer o seu comportamento sob queima. Entretanto, a maioria das sinterizações do mundo trabalham com misturas de minérios, onde é muito comum que se façam *blends* de minérios com características e origens diferentes, o que fatalmente vai afetar o comportamento e a formação das microestruturas. Dessa forma, sugerem-se trabalhos futuros considerando os principais *blends* utilizados por usinas siderúrgica ao redor do mundo.

- *Blend* constituído por minérios hematíticos e goethíticos: essa mistura representa grande parte do mercado asiático, que têm como fornecedores minérios do Brasil e da Austrália;
- *Blend* constituído por minérios hematíticos e magnetíticos: essa mistura representa uma parte do mercado chinês e europeu.

- *Blend* constituído por minérios hematíticos, goethíticos e magnetíticos: essa mistura também é praticada por uma parcela do mercado chinês.

Sugere-se que para definir as proporções de cada minério, seja feito um estudo de caso da prática operacional que represente as usinas desses mercados.

9. Referências bibliográficas

- Alvarez, J.C., Gomes, O.F.M., Schinazi, G., Paciornik, S., Vieira, M .B. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, 7 (2010) 12.
- Alvarez, J.C., Wagner, D.T., Schinazi, G., Gomes, O.F.M., Maurício, M.H.P. Paciornik, S., Vieira, M .B. In: *Ninth International Congress for Applied Mineralogy*, Brisbane, QLD, (2008) 669.
- Alvarez, J.C. Uma metodologia para caracterização de sinter de minério de ferro: microscopia digital e análise de imagens. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2008).
- Boyanov, B.S. *Journal of Mining and Metallurgy*, 41 B (2005) 67 - 77
- Bristow, N.J., Waters, A.G. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy (Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy)*. 100 (1991) C1-C10.
- Cores, A., Babich, A., Muniz, M., Ferreira, S., Mochon, J. *ISIJ International*. 50 (2010) 1089.
- Dawson, P. R.: *Ironmaking Steelmaking*, 20 (1993), 137-150.
- Hamilton, J.D.G, Hoskins, B.F., Mumme, W.G., Borbidge, W.E., Montague, M.A. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 161 (1989) 1.
- Hanchart, J., Leroy, V., Bragard, A. *Metallurgical report of C.N.R.M.*, (1967), 3.
- Hsieh, L.H., Whiteman, J.A. *ISIJ International* 29 (1989) 625.
- Ishikawa, Y., Shimomura, Y., Sasaki, M., Hida, Y., Toda, H. *The 42th Ironmaking. Proc.*, AIST, Warrendale, PA, (1983), 17.
- Lister, D.H., Glasser, F. P. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 66 (1967), 293.
- Loo, C.E., Wan, K.T., Howes, V.R. *Ironmaking and Steelmaking*. 15 (1988) 279.
- Magalhães, M.S., Brandão, P.R.G.. *Minerals Engineering*, 16 (2003) 1251.
- Mansurova, N.R., Malysheva, T.Y., Korovushkin, V.V., Gibadulin, M.F., Lekin, V.P., Gostenin, V.A. *Metallurgist*, 50 (2006) 510.
- Matsuno, F., Harada, T. *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 21 (1981) 318.

- Meyer, K. Pelletizing of iron ores. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. 302p., (1980).
- Mumme, W. G.. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 178 (2003) 307.
- Mumme, W.G., Clout, J.M.F., Gable, R.W. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 173 (1998) 93.
- Paciornik, S., Maurício, M.H.P. In: Vandervoort, G. F. (Ed.). *Metallography and Microstructures*. Materials Park: ASM International, (2004) 368.
- Patrick, T.R.C., Pownceby, M.I. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 33B, (2002), 79-89.
- Pownceby, M. I., Clout, J. M. F. *Trans. Inst. Min. Metall. C*, 112 (2003) C44.
- Saleh, H.I.. Synthesis and formation mechanisms of calcium ferrite compounds. *J.Mater.Sci.Technol.*, Vol. 20, No.5, (2004)
- Scarlett, N. V. Y., Madsen, I. C., Pownceby, M. I., Christensen, A. N. *J. Appl. Cryst.*, 37 (2004) 362
- Scarlett, N. V. Y., Pownceby, M. I., Madsen, I. C., Christensen, A. N. *Metall. Mater. Trans. B*, 35B (2004) 929.
- Shigaki, I., Sawada, M., Gennai, N. *Trans. ISIJ.*, 26 (1986) 503.
- Umadevi, T., Bandopadhyay, U.K., Mahapatra, P.C., Prabhu, M., Ranjan, M. *Steel Research International*, 81 (2010) 419.
- Umadevi, T., Deodhar, A.V., Kumar, S., Prasad, C.S.G., Ranjan, M. *Ironmaking and Steelmaking*, 35 (2008) 567.
- Umadevi, T., Nelson, K., Mahapatra, P.C., Prabhu, M., Ranjan, M. *Ironmaking and Steelmaking*. 36 (2009) 515.
- Umadevi, T., Roy, A.K., Mahapatra, P.C., Prabhu, M., Ranjan, M. *Steel Research International*. 80 (2009) 800.
- VALE. Análise fenomenológica da formação de fase líquida em diferentes minérios (ADE032/13). Relatório interno: Centro de Tecnologia de Ferrosos. Nova Lima, (2013).

- VALE. Desenvolvimento de metodologia de Identificação e quantificação das fases de silico-ferrita de cálcio e alumínio em sínter através de separação magnética e análise por espectroscopia mössbauer: fase II. (PE001/11). Relatório interno: Centro de Tecnologia de Ferrosos. Nova Lima, (2012).
- Wang Yi-ci, Zhang Jian-liang , Zhang Fan, Luo Guo-ping. *Journal of iron and steel research international*. 2011, 18(10): 01-07
- Webster, N.A.S., Pownceby, M.I., Madsen, I.C. In: *High Temperature Processing Symposium*, Swinburne University of Technology (2012) 10.
- Wu, S., Du, J., Ma, H., Tian, J., Xu, H.: *J. Univ. Sci. Technol.* Beijing, 27 (2005), 291
- Wu, S., Du, J., Ma, H., Zhang, Z., Chen, H.: *J. Univ. Sci. Technol.* Beijing, 27 (2005), 169.
- Wu, S., Liu, Y., Du, J., Mi, K., Lin, H.: *J. Univ. Sci. Technol.* Beijing, 24 (2002), 258.
- Zhang Fang, AN Sheng-li, LUO Guo-ping, Wang Yi-ci. *Journal of iron and steel research, international*. 2012, 19(4): 01-05