

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MINAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

"ESTUDO DO EFEITO DA CALCINAÇÃO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA,
SUSCEPTIBILIDADE A DESINTEGRAÇÃO E REDUTIBILIDADE
DOS MINÉRIOS DA PARTE NÃO-FUNDIDA DO
SINTER DE MINÉRIO DE FERRO"

Autor: Luciano Andrade

Orientador: Prof. Paulo Pinheiro da Silva Neto

Março/95

Luciano Andrade

**"ESTUDO DO EFEITO DA CALCINAÇÃO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA,
SUSCEPTIBILIDADE A DESINTEGRAÇÃO E REDUTIBILIDADE
DOS MINÉRIOS DA PARTE NÃO FUNDIDA DO
SINTER DE MINÉRIO DE FERRO"**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso
Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de
Minas da Universidade Federal de Minas
Gerais

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Paulo Pinheiro da Silva Neto

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

1995

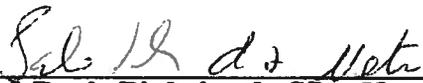
"ESTUDO DO EFEITO DA CALCINAÇÃO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA, SUSCEPTIBILIDADE A DESINTEGRAÇÃO E REDUTIBILIDADE DOS MINÉRIOS DA PARTE NÃO-FUNDIDA DO SINTER DE MINÉRIO DE FERRO"

Luciano Andrade

Dissertação submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas.

Aprovada em 13 de março de 1995.

Por:



Prof. Paulo Pinheiro da Silva Neto, M.Sc., Ph.D. (UFMG)
Orientador



Prof. Wander Luiz Vasconcelos, M.Sc., Ph.D.(UFMG)



Prof. Itavahn Alves da Silva, M.Sc. (UFOP)

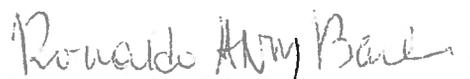


Eng^o Arthur Napoleão Souza Neto (CVRD)



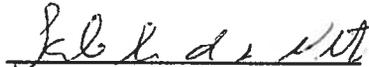
Prof. Cláudio Batista Vieira, M.Sc. (UFOP)

Aprovada pelo Colegiado do CPGEM



Prof. Ronaldo A. N. M. Barbosa
Coordenador do CPGEM/UFMG

Versão final aprovada por:



Professor/Orientador

Aos meus pais, Sady e Ana e, aos
meus irmãos, Maria de Lourdes, Kátia
e Sérgio.

**"Louvai ao senhor, livro meu irmão, com vossas
letras e palavras, com vosso verso e sentido, com
vossa capa e forma, com as mãos de todos que vos
fizeram existir, louvai ao senhor."**

"Cantico das Criaturas" de São Francisco de Assis

AGRADECIMENTOS

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

- Ao Prof. Paulo Pinheiro, um agradecimento especial pela orientação, dedicação e conhecimentos transmitidos no desenvolvimento deste trabalho. Minha grande satisfação pela amizade surgida neste período;
- À Companhia Vale do Rio Doce, especialmente a Superintendência de Tecnologia, pela oportunidade e apoio técnico e financeiro viabilizando a realização deste trabalho;
- À Eng^a Vânia Andrade por ter intermediado junto a CVRD possibilitando a realização desta dissertação;
- Ao Departamento de Metalurgia da Universidade Federal de Ouro Preto pela concessão para uso dos laboratórios.
- Ao Técnico José Carlos Marcelino pelo auxílio, assistência e dedicação na realização dos ensaios de redução;
- Ao Técnico João Geraldo pela assistência e auxílio na preparação das amostras;
- À Geóloga Maria Beatriz e aos Técnicos Célio Zivianni pela assistência nas análises qualitativas e quantitativa de fases pela Microscopia Ótica;

- Ao Técnico Fernando Soares pela assistência, dedicação e companherismo no trabalho de preparação das seções polidas para análise pela Microscopia Ótica.
- Ao Prof. Cláudio Batista Vieira por ter viabilizado a realização dos ensaios de calcinação.
- Ao Prof. Fernando Krüger pela ajuda na preparação e montagem do forno utilizado no ensaio de calcinação;
- Ao Prof. Varadarajan Seshadri por ter possibilitado o uso do Laboratório de Processos Metalúrgicos;
- Ao estudante de engenharia Evaldo de Pádua Pimenta pela assistência e ajuda na realização dos ensaios de calcinação;
- Aos alunos da UFOP moradores da república Quitandinha, Ouro Preto, pela acolhida e amizade durante minha estada naquela cidade;
- Ao funcionário da Escola de Engenharia Ariosvaldo pela revelação das fotografias;
- Ao Técnico Wagner Alves Nogueira do Laboratório de Areia e Solidificação pelo apoio e assistência nas diversas etapas deste trabalho.
- Aos professores e funcionários do departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG;
- À a CAPES pela concessão de bolsa durante o período de realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	32
2. OBJETIVO.....	34
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
3.1 Considerações Preliminares.....	35
3.1.1 Evolução da tecnologia do processo de sinterização de minério de ferro.....	35
3.1.2 Introdução do sinter heterogêneo.....	44
3.2 Caracterização e Classificação dos Minérios de Ferro e Sua Reatividade Perante as Reações de Aglomeração no Processo de Sinterização.....	47
3.2.1 Caracterização e classificação dos minérios de ferro.....	47
3.2.2 O conceito de fusibilidade face às reações de aglomeração do processo de sinterização (reações de calcinação, sinterização e fusão).....	55
3.3 Reações de Aglomeração no Processo de Sinterização e Estrutura do Sinter Heterogêneo.....	60
3.3.1. Reações de aglomeração no processo de sinterização.....	60
3.3.2 Controle da parte fundida do sinter heterogêneo.....	62
3.3.3 Estrutura do sinter heterogêneo.....	67
3.4 Controle da Parte Não Fundida do Sinter Heterogêneo.....	71
3.5 Desenvolvimento Ulteriores do Controle das Partes Fundida e Não Fundida do Sinter Heterogêneo.....	153
3.5.1 Critérios para a avaliação técnica de minérios para compor a parte não fundida do sinter.....	165

4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	178
4.1 Organização do Estudo.....	178
4.2 Seleção e Preparação das Amostras de Minérios de Ferro.....	183
4.2.1 Análises químicas e granulométricas dos "sinter feeds" estudados...	187
4.2.2 Preparação das amostras para ensaios físicos.....	187
4.3 Descrição dos Equipamentos e Metodologia Utilizada no Ensaio de Calcinação.....	187
4.4 Ensaio de Tamboramento.....	198
4.5 Ensaio de Redução.....	199
4.6 Ensaio de Desintegração.....	214
4.7 Exame Microscópico dos Minérios Naturais, Calcinados e Reduzidos.....	217
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	218
5.1 Caracterização Microscópica dos Minérios "In Natura".....	218
5.2 Caracterização Microscópica dos Minérios Calcinados.....	233
5.3 Resultados dos Ensaios de Tamboramento.....	248
5.3.1 Descrição fenomenológica das observações	248
5.3.2 Considerações sobre a resistência ao tamboramento do minério "in natura".....	253
5.3.3 Considerações sobre a resistência ao tamboramento do minério calcinado.....	267
5.4 Resultados dos Ensaios de Desintegração.....	273
5.4.1 Descrição fenomenológica das observações.....	273
5.4.2 Considerações sobre o RDI do minério "in natura".....	277
5.4.3 Considerações sobre o RDI do minério calcinado.....	284
5.5 Resultados dos Ensaios de Redução.....	288
5.5.1 Descrição fenomenológica das observações.....	288
5.5.2 Considerações sobre a redutibilidade dos minérios "in natura".....	303

5.5.3 Considerações sobre a redutibilidade dos minérios calcinados.....	314
5.6 Estabelecimento de Critérios para a Seleção do Minério para Compor a Parte Não-Fundida do Sinter.....	316
6. CONCLUSÃO.....	319
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	325
8. ANEXOS.....	327
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	338

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Requisitos de qualidade da carga metálica destacando seu comportamento nas várias regiões do alto forno.....	39
Figura 3.2 - Teoria de formação e controle das estruturas da mistura e do sinter pela otimização e controle do ciclo térmico.....	42
Figura 3.3 - Esquema da classificação geológica dos minérios de ferro. O eixo horizontal superior se refere ao enriquecimento de minérios supergênicos por intemperização. O eixo vertical inferior se refere ao enriquecimento de minérios metassomáticos por metamorfismo.....	48
Figura 3.4 - Diagrama esquemático das reações da aglomeração no processo de sinterização de minério de ferro.....	61
Figura 3.5 - Diagrama esquemático mostrando o efeito na susceptibilidade a desintegração da hematita secundária e da estrutura fraca, devida a destruição e fusão do núcleo de limonita.....	69
Figura 3.6 - Diagrama esquemático mostrando a microestrutura que o sinter deve possuir para apresentar alta redutibilidade e baixa susceptibilidade a desintegração.....	72
Figura 3.7 - Correlação entre a reatividade do minério face a reação de formação de ferrito e a "fração volumétrica" do minério original residual.....	74
Figura 3.8 - Efeito da temperatura e do tempo na área superficial para o minério goethítico.....	81
Figura 3.9 - Efeito da taxa de aquecimento na área superficial para os minérios hematíticos(A), hematítico/goethítico(C) e goethítico (B).....	82
Figura 3.10 - Efeito da temperatura na área superficial, para uma taxa de 20°C/s e tempo de permanência de 60 segundos em minérios hematíticos(A), hematítico/goethítico(C) e goethítico(B).....	82
Figura 3.11 - Variação do índice de redutibilidade com a perda ao fogo para vários minérios "in natura" estudados por Kitamura et al. ⁽¹⁸⁾ , da Sumitomo Steel Corporation.....	85

Figura 3.12 - Relação entre o grau de redução JIS e o volume de poros após a calcinação estudado por Ishikawa et al.....	85
Figura 3.13 (a) - Variação do índice de redutibilidade com a perda ao fogo para vários minérios "in natura" estudados por Goldring & Fray.....	87
Figura 3.13 (b) - Variação do índice de redutibilidade dos minérios calcinados com a perda ao fogo estudados por Goldring & Fray.....	87
Figura 3.14 (a) - Comportamento dos minérios dos minérios hematíticos (A), hematítico/goethítico (C) e goethítico (B) "in natura" durante a redução a 900°C.....	88
Figura 3.14 (b) - Comportamento dos minérios dos minérios hematíticos (A), hematítico/goethítico (C) e goethítico (B) "in natura" durante a redução a 900°C.....	88
Figura 3.15 - Relação entre o grau de redução JIS e o volume de poros após a calcinação estudado por Bristow et al ⁽²¹⁾ e por Ishikawa et al.....	89
Figura 3.16 - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico (A), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al.....	92
Figura 3.17 - Representação do diâmetro médio dos poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico (A), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al.....	93
Figura 3.18 (a) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico (A) "in natura" feita a partir de dados de Bristow et al.....	94
Figura 3.18 (b) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico (A) calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al.....	94

Figura 3.19 - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico/goethítico (C), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al.....	95
Figura 3.20 - Representação do diâmetro médio dos poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico/goethítico (C), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al.....	96
Figura 3.21 (a) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico/goethítico (C), "in natura" feita a partir de dados de Bristow et al.....	97
Figura 3.21 (b) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico/goethítico (C), calcinado feita a partir de dados de Bristow et al.....	97
Figura 3.22 (a) - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério goethítico (B), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al ⁽²¹⁾ , com escala das ordenadas ampliada.....	98
Figura 3.22 (b) - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério goethítico (B), "in natura" e calcinado feita a partir de dados de Bristow et al ⁽²¹⁾ , com escala das ordenadas reduzida.....	98
Figura 3.23 - Representação do diâmetro médio dos poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério goethítico (B), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al.....	99
Figura 3.24 (a) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério goethítico (B), "in natura" feita a partir de dados de Bristow et al.....	100

Figura 3.24 (b) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 900° C do minério goethítico(B), calcinado feita a partir de dados de Bristow et al.....	100
Figura 3.25 (a) - Comportamento dos minérios dos minérios hematíticos (A), hematítico/goethítico (C) e goethítico (B) "in natura" durante a redução a 550°C.....	109
Figura 3.25 (b) - Comportamento dos minérios dos minérios hematíticos (A), hematítico/goethítico (C) e goethítico (B) "in natura" durante a redução a 550°C.....	109
Figura 3.26 - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico (A), "in natura"e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al.....	111
Figura 3.27 - Representação do diâmetro médio dos poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico (A), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al.....	112
Figura 3.28 (a) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 550° C do minério hematítico (A), "in natura" feita a partir de dados de Bristow et al.....	113
Figura 3.28 (b) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 550° C do minério hematítico (A), calcinado feita a partir de dados de Bristow et al.....	113
Figura 3.29 - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico/goethítico (C), "in natura"e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al.....	114
Figura 3.30 - Representação do diâmetro médio dos poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico/goethítico (C), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al.....	115

Figura 3.31 (a) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico/goethítico (C), "in natura" feita a partir de dados de Bristow et al.....	116
Figura 3.31 (b) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico/goethítico (C), calcinado feita a partir de dados de Bristow et al.....	116
Figura 3.32 - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério goethítico (B), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al.....	117
Figura 3.33 - Representação do diâmetro médio dos poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério goethítico (B), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al.....	118
Figura 3.34 (a) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério goethítico (B), "in natura" feita a partir de dados de Bristow et al.....	119
Figura 3.34 (b) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério goethítico (B), calcinado feita a partir de dados de Bristow et al.....	119
Figura 3.35 - Efeito da natureza e da quantidade de partículas nucleantes e aderentes na produtividade.....	127
Figura 3.36 - Efeito da fusibilidade das partículas nucleantes na permeabilidade do leito de sinterização.....	127
Figura 3.37 - Correlação entre o rendimento e a perda ao fogo referente a sinterização dos minérios nucleantes ensaiados.....	129
Figura 3.38 - Correlação entre a razão do peso das partículas aderentes com a área superficial das partículas nucleantes e o tempo de sinterização referente a sinterização dos minérios nucleantes ensaiados, excluindo-se os dados relativos ao minério C.....	129

Figura 3.39 - Relação da produtividade e do consumo de combustível com as características dos minérios nucleantes.....	130
Figura 3.40 - Correlação entre o ensaio de tamboramento ISO e a perda ao fogo referente a sinterização dos sete minérios nucleantes ensaiados.....	133
Figura 3.41 - Correlação entre o índice Q_{900} e o teor de Al_2O_3 de sinter produzido com os sete minérios nucleantes estudados.....	135
Figura 3.42 - Correlação entre o índice do Ensaio de Tamboramento ISO e o índice Q_{900} referente a sinterização dos sete minérios nucleantes estudados.....	135
Figura 3.43 - Efeito da natureza dos minérios nucleantes e aderentes na susceptibilidade a desintegração do sinter.....	137
Figura 3.44 - Efeito da natureza do minério nucleante na susceptibilidade a desintegração do sinter. Todos os sínteres tem teor de FeO da ordem de 6%. Os minérios metassomáticos apresentam RDI numa faixa muito inferior a dos minérios supergênicos.....	139
Figura 3.45 - Correlação entre o RDI e o índice de tamboramento do ensaio ISO referente a sínteres fabricados com os sete minérios nucleantes ensaiados.....	140
Figura 3.46 - Relação entre o RI e o volume estimado dos poros dos sínteres.....	143
Figura 3.47 - Efeito da natureza e da quantidade de partículas nucleantes e aderentes no RI pelo ensaio JIS.....	143
Figura 3.48 - Efeito da natureza do minério nucleante na redutibilidade JIS do sinter. Todos os sínteres tem teor de FeO da ordem de 6%. Os minérios supergênicos apresentam RI numa faixa nitidamente superior a dos minérios metassomáticos. No tipo A_G , está mais próximo da faixa de valores dos minérios metassomáticos.....	144
Figura 3.49 - Correlação entre o RI pelo ensaio JIS e a temperatura máxima alcançada na sinterização dos sete minérios nucleantes estudados pela CVRD/UFMG.....	145
Figura 3.50 - Efeito da natureza e da quantidade de partículas nucleantes e aderentes no minério não fundido.....	149

Figura 3.51 - Porosidade de sinteres fabricados com minérios de diferentes teores de água de hidratação.....	152
Figura 3.52 - Efeito da natureza e da qualidade de partículas nucleantes e aderentes na porosidade.....	152
Figura 3.53 - Relação funcional entre a redutibilidade após a calcinação (a) e a reatividade face a reação de formação do ferrito (b) em relação a redutibilidade do minério natural, todas elas medidas em pequenas partículas de vários tipos constitucionais e estruturais de minérios de ferro.	155
Figura 3.54 - Relação entre a redutibilidade após a calcinação e a reatividade face a reação de formação do ferrito para pequenas partículas de vários tipos constitucionais e estruturais de minérios de ferro.....	157
Figura 3.55 - Esquema representativo da correlação entre reatividade e redutibilidade e o uso dos minérios.....	160
Figura 3.56 - Correlação entre a redutibilidade do minério após a calcinação e a redutibilidades do sinter.....	163
Figura 3.57 - Correlação entre a hematita total reatividade do minério face a reação de formação de ferrito.....	164
Figura 3.58 - Variações absoluta da redutibilidade devida a calcinação prévia de vários minérios, para tempo entre 2 a 3 min, a 1300°C.....	166
Figura 3.59 - Variações relativa da redutibilidade devida a calcinação prévia de vários minérios, para tempo entre 2 a 3 min, a 1300°C.....	166
Figura 3.60 - Relação entre a redutibilidade após e antes a calcinação prévia de vários minérios, para tempo entre 2 a 3 min, a 1300°C.....	167
Figura 4.1 - Fluxograma representativo dando a sequência de ensaios realizados no estudo do efeito da calcinação na desintegração e redutibilidade da parte não-fundida do sinter de minério de ferro.....	185
Figura 4.2 Fluxograma representativo dando sequência operacional realizada no processo de preparação das amostras.....	190
Figura 4.3 - Perfil térmico do forno Adamel utilizado nos ensaios de calcinação.....	193
Figura 4.4 - Perfil térmico encontrado no processo de sinterização industrial.....	195

Figura 4.5 - Representação esquemática da montagem utilizada nos ensaios de calcinação.....	196
Figura 4.6 (a) - Gráfico esquemático do perfil térmico obtido durante os ensaios de calcinação.....	197
Figura 4.6 (b) - Gráfico real do perfil térmico obtido durante os ensaios de calcinação....	197
Figura 4.7 - Visão do conjunto da termobalança Analógica AN-1500.....	202
Figura 4.8 - Vista esquemática da retorta do forno da termobalança Analógica AN-1500 contendo a projeção do mecanismo porta-amostra no seu interior.....	204
Figura 4.9 (a) - Representação gráfica do grau de redução em função do tempo para a amostra de minério P utilizando diferentes vazões de mistura gasosa.....	206
Figura 4.9 (b) - Representação gráfica do grau de redução em função do tempo para a amostra de minério Q utilizando diferentes vazões de mistura gasosa.....	206
Figura 4.10 (a) - Representação gráfica do grau de redução em função da velocidade do gás de redução para a amostra de minério de ferro P.....	207
Figura 4.10 (b) - Representação gráfica do grau de redução em função da velocidade do gás de redução para a amostra de minério de ferro R.....	207
Figura 4.11 - Representação gráfica dos ciclos gasosos e de temperatura do ensaio de redução.....	211
Figura 4.12 - Representação esquemática da montagem utilizada para a realização dos ensaios de redução.....	212
Figura 4.13 - Representação gráfica dos ciclos gasosos e de temperatura dos ensaios de redução para determinação do RDI.....	216
Figura 5.1 - Microestrutura do minério N "in natura" mostrando hematita, magnetita e goethita. Aumento de 200X usando luz comum.....	223
Figura 5.2 - Microestrutura do minério M mostrando hematita criptocristalina. Aumento de 200X usando luz polarizada.....	223
Figura 5.3 - Microestrutura do minério P "in natura" mostrando hematita recristalizada. Aumento de 200X usando luz polarizada.....	224
Figura 5.4 - Microestrutura do minério R "in natura" mostrando hematita granular. Aumento de 200X usando luz polarizada.....	224

Figura 5.5 - Microestrutura do minério R "in natura" mostrando hematita lamelar. Aumento de de 200X usando luz polarizada.....	225
Figura 5.6 - Microestrutura do minério O "in natura" mostrando a martita. Aumento de 200X usando luz.....	225
Figura 5.7 - Microestrutura do minério M "in natura" grãos de hematita muito fina e poros. Aumento de 200X usando luz polarizada.....	226
Figura 5.8 - Microestrutura do minério N "in natura" grãos de hematita, martita e poros. Aumento de 200X usando luz polarizada.....	226
Figura 5.9 - Microestrutura do minério O "in natura" mostrando grãos de hematita, martita e poros. Aumento de 200X usando luz polarizada.....	228
Figura 5.10 - Microestrutura do minério P "in natura" mostrando hematita, magnetita e poros. Aumento de 200X usando luz comum.....	228
Figura 5.11 - Microestrutura do minério Q "in natura" mostrando grãos de hematita e poros. Aumento de 200X usando luz polarizada.....	229
Figura 5.12 - Microestrutura do minério R "in natura" mostrando grãos de hematita e poros. Aumento de 200X usando luz polarizada.....	229
Figura 5.13 - Correlação entre a perda ao fogo e a quantidade de goethita-limonita dos minérios hidratados.....	230
Figura 5.14 - Correlação entre a quantidade relativa de magnetita e teor de FeO nos seis minérios estudados.....	232
Figura 5.15 - Correlação entre a quantidade relativa de martita e o teor de FeO nos seis minérios estudados.....	232
Figura 5.16 - Perda ao fogo em função do tempo de calcinação do minério M.....	234
Figura 5.17 - Perda ao fogo em função do tempo de calcinação do minério N.....	234
Figura 5.18 - Perda ao fogo em função do tempo de calcinação do minério O.....	235
Figura 5.19 - Perda ao fogo em função do tempo de calcinação do minério P.....	235
Figura 5.20 - Perda ao fogo em função do tempo de calcinação do minério Q.....	236
Figura 5.21 - Perda ao fogo em função do tempo de calcinação do minério R.....	236

Figura 5.22 - Microestrutura do minério O "in natura" mostrando uma partícula isolada de goethita-limonita. Aumento de 200X usando luz comum.....	237
Figura 5.23 - Teor de FeO com o tempo de calcinação do minério M.....	239
Figura 5.24 - Teor de FeO com o tempo de calcinação do minério N.....	239
Figura 5.25 - Teor de FeO com o tempo de calcinação do minério O.....	239
Figura 5.26 - Teor de FeO com o tempo de calcinação do minério P.....	240
Figura 5.27 - Teor de FeO com o tempo de calcinação do minério Q.....	240
Figura 5.28 - Teor de FeO com o tempo de calcinação do minério R.....	240
Figura 5.29 - Microestrutura do minério O calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando hematita originada da calcinação da goethita-limonita com poros grande e fissuras. Aumento de 200X usando luz comum.....	242
Figura 5.30 - Microestrutura do Q calcinado durante 5 minutos mostra uma hematita calcinada com poros e fissuras. Aumento de 200X usando luz comum.....	242
Figura 5.31 - Microestrutura do minério P calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando hematita originada da calcinação da goethita-limonita com poros grande e pequenos. Aumento de 200X usando luz comum.....	243
Figura 5.32 - Microestrutura do minério O calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando hematita originada da calcinação da goethita-limonita com poros grande e fissuras. Aumento de 200X usando luz comum.....	243
Figura 5.33 - Microestrutura do minério P calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando grãos circulares de hematita calcinada originada da goethita-limonita com poros e fissuras. Aumento de 200X usando luz polarizada.....	244
Figura 5.34 - Microestrutura do minério O calcinado a 1300°C durante 10 minutos mostrando grãos circulares de hematita originada da calcinação da goethita-limonita com poros. Aumento de 200X usando luz polarizada.....	244
Figura 5.35 - Microestrutura do minério M calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando crescimento de grãos na hematita. Aumento de 200X usando luz polarizada.....	246

Figura 5.36 - Microestrutura do minério N calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando grãos de hematita contendo magnetita secundária. Aumento de 200X usando luz polarizada.....	247
Figura 5.37 - Microestrutura do minério Q calcinado a 1300°C durante 10 minutos mostrando grão de hematita com magnetita secundária. Aumento de 200X usando luz polarizada.....	247
Figura 5.38 - Resistência ao tamboramento em função do tempo de calcinação dos minérios hidratados.....	250
Figura 5.39 - Resistência ao tamboramento em função do tempo de calcinação dos minérios metassomáticos.....	250
Figura 5.40 - Resistência ao tamboramento do minério "in natura" fino e do minério "in natura" granulado.....	252
Figura 5.41 - Correlação entre a resistência ao tamboramento do minério "in natura" fino e do minério "in natura" granulado.....	252
Figura 5.42 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem acumulada de partículas maiores que 1,0 mm no "sinter feed" dos minérios estudados.....	256
Figura 5.43 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e o tamanho médio efetivo do "sinter feed".....	256
Figura 5.44 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a perda ao fogo dos minérios.....	257
Figura 5.45 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a quantidade de goethita-limonita dos minérios.....	258
Figura 5.46 - Microestrutura do minério O "in natura" mostrando goethita-limonita entre grãos de hematita. Aumento de 200X usando luz comum.....	260
Figura 5.47 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de grãos menores que 0,01 mm.....	262
Figura 5.48 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de grãos entre 0,01 e 0,03 mm.....	262

Figura 5.49 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de grãos entre 0,04 e 0,11 mm.....	263
Figura 5.50 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de grãos entre 0,12 e 0,22 mm.....	263
Figura 5.51 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de hematita criptocristalina.....	264
Figura 5.52 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de hematita recristalizada.....	264
Figura 5.53 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de hematita granular.....	265
Figura 5.54 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de hematita lamelar.....	265
Figura 5.55 - Microestrutura do minério O calcinado a 1300°C durante 10 minutos mostrando goethita-limonita calcinada com fissuras entre grãos de hematita. Aumento 200X com luz comum.....	269
Figura 5.56 - Microestrutura do minério P calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando uma partícula isolada de goethita-limonita calcinada com fissuras. Aumento 200X com luz polarizada.....	269
Figura 5.57 - Microestrutura do minério R calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando o contato entre os grãos de hematita calcinada. Aumento 200X com luz polarizada.....	272
Figura 5.58 - Representação gráfica do índice de desintegração, RDI, em função do tempo de calcinação para os diferentes tipos de minérios.....	275
Figura 5.59 - Comparação entre o RDI de minérios finos "in natura" e RDI de minérios granulados "in natura".....	278
Figura 5.60 - Correlação dos valores dos índices de susceptibilidade a desintegração (RDI) dos minérios finos "in natura" e dos minérios granulados "in natura"...	278
Figura 5.61 (a) - Correlação entre a resistência ao tamboramento e o RDI dos minérios "in natura".....	279

Figura 5.61 (b) - Correlação entre a resistência ao tamboramento e o RDI dos minérios calcinados durante 5 minutos.....	279
Figura 5.62 - Correlação entre o RDI dos minérios "in natura" e a porcentagem acumulada de partículas menores que 1,0 mm no "sinter feed"	282
Figura 5.63 - Correlação entre o RDI dos minérios "in natura" e a perda ao fogo.....	283
Figura 5.64 - Correlação entre o RDI dos minérios "in natura" e quantidade de goethita-limonita.....	283
Figura 5.65 - Correlação entre o RDI dos minérios calcinados durante 5 minutos e quantidade de partículas menores que 1,0 mm no "sinter feed".....	286
Figura 5.66 - Correlação entre o RDI dos minérios calcinados durante 5 minutos e a perda ao fogo.....	286
Figura 5.67 - Correlação entre o RDI dos minérios calcinados durante 5 minutos e quantidade goethita-limonita.....	287
Figura 5.68 - Representação gráfica do índice de redutibilidade absoluta em função do tempo de calcinação para os diferentes tipos de minérios.....	290
Figura 5.69 - Representação gráfica do índice relativo da redutibilidade absoluta em função do tempo de calcinação para os diferentes tipos de minérios.....	290
Figura 5.70 - Representação gráfica do grau de redução para o tempo de 34 minutos, em função do tempo de calcinação para os diferentes tipos de minérios....	292
Figura 5.71 - Representação gráfica do grau de redução relativo para o tempo de 34 minutos, em função do tempo de calcinação para os diferentes tipos de minérios.....	292
Figura 5.72 - Índice de redutibilidade, dR/dt , dos minérios finos "in natura".....	294
Figura 5.73 - Redutibilidade ISO dos minérios granulados "in natura".....	294
Figura 5.74 - Variação do índice de redutibilidade absoluta após a calcinação a 1300°C e o índice de redutibilidade absoluta do minério "in natura" durante os cinco tempos de calcinação.....	296
Figura 5.75 - Variação do índice de redutibilidade com a perda ao fogo para minérios finos "in natura" utilizados neste estudo.....	298

Figura 5.76 - Variação do índice de redutibilidade dos minérios calcinados a 1300°C durante 3 minutos com a perda ao fogo. Minérios utilizados neste estudo..	298
Figura 5.77 - Correlação entre o índice de redutibilidade após a calcinação a 1300°C durante 3 minutos e o índice de redutibilidade do minério "in natura".....	299
Figura 5.78 - Correlação entre o índice de redutibilidade após a calcinação a 1300°C durante 5 minutos e o índice de redutibilidade do minério "in natura".....	299
Figura 5.79 - Correlação entre o índice de redutibilidade após a calcinação a 1300°C durante 10 minutos e o índice de redutibilidade do minério "in natura".....	300
Figura 5.80 - Correlação entre o índice de redutibilidade após a calcinação a 1300°C durante 15 minutos e o índice de redutibilidade do minério "in natura".....	300
Figura 5.81 - Correlação entre o índice de redutibilidade após a calcinação a 1300°C durante 30 minutos e o índice de redutibilidade do minério "in natura".....	301
Figura 5.82 - Correlação entre o índice de redutibilidade e a fração de hematita com grãos menores que 0,01 mm.....	304
Figura 5.83 - Correlação entre o índice de redutibilidade e a fração de hematita com grãos entre 0,01 e 0,03 mm.....	304
Figura 5.84 - Correlação entre o índice de redutibilidade e a fração de hematita com grãos entre 0,04 e 0,11 mm.....	305
Figura 5.85 - Correlação entre o índice de redutibilidade e a fração de hematita com grãos entre 0,12 e 0,22 mm.....	305
Figura 5.86 - Correlação entre o índice de redutibilidade e a fração de hematita com grãos maiores que 0,22 mm.....	306
Figura 5.87 - Microestrutura do minério M "in natura" com 65% de redução.....	307
Figura 5.88 - Microestrutura do minério R "in natura" com 65% de redução.....	307
Figura 5.89 - Correlação entre o índice de redutibilidade dos minérios finos "in natura" com a porcentagem de goethita-limonita.....	311
Figura 5.90 - Correlação entre o índice de redutibilidade dos minérios finos "in natura" com a perda ao fogo.....	313

LISTA DE TABELAS

TABELA III.1 - EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA TECNOLOGIA DE SINTERIZAÇÃO.....	37
TABELA III.2 - EVOLUÇÃO DA PRÁTICA DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO.....	38
TABELA III.3 - PAPEL DA TEORIA NA EVOLUÇÃO DA TECNOLOGIA DE SINTERIZAÇÃO.....	45
TABELA III.4 - CONSUMO DE ENERGIA E ÍNDICES DE QUALIDADE DOS SINTERES HOMOGÊNEO E HETEROGÊNEO.....	46
TABELA III.5 - CONTROLE DO RDI NA PRODUÇÃO DOS SINTERES HOMOGÊNEO E HETEROGÊNEO.....	46
TABELA III.6 - CLASSIFICAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO PARA SINTERIZAÇÃO POR TIPOS USADA PELA CVRD.....	49
TABELA III.7 - CLASSIFICAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO PARA SINTERIZAÇÃO POR TIPOS E SUBTIPOS USADA PELA CVRD.....	53
TABELA III.8 - EXEMPLOS DE MINÉRIOS CONTIDOS EM CADA TIPO E SUBTIPO DA CLASSIFICAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO DA CVRD.....	53
TABELA III.9 - SUB-CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DA CLASSIFICAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO PARA SINTERIZAÇÃO USADA PELA CVRD.....	54
TABELA III.10 - CLASSIFICAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO BASEADA NAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA GANGA, NOS MINERAIS ÚTEIS E NA TEXTURA DA HEMATITA UTILIZADA PELA BSC.....	56
TABELA III.11(a) - ENSAIOS DE REATIVIDADE DO MINÉRIO	59
TABELA III.11(b) - ENSAIOS DE FUSIBILIDADE PARA MINÉRIOS	59
TABELA III.11(c) - ENSAIOS DE FUSIBILIDADE PARA MISTURA.....	59
TABELA III.12 - EFEITO DA CALCINAÇÃO NA FISSURAÇÃO E ESTRUTURA DE POROS DE MINÉRIOS DE FERRO.....	77
TABELA III.13 - GRAU DE DESIDRATAÇÃO (%) DO MINÉRIO GOETHITICO.....	79

TABELA III.14 - MINÉRIOS INDICADOS PARA FAVORECER A PRODUTIVIDADE.....	131
TABELA III.15 - EFEITO DA NATUREZA DO MINÉRIO NUCLEANTE NA TEMPERATURA MÁXIMA DE SINTERIZAÇÃO E NO TEOR DE FeO DO SINTER.....	136
TABELA III.16 - MINÉRIOS INDICADOS PARA FAVORECER A RESISTÊNCIA DO SINTER.....	136
TABELA III.17 - MINÉRIOS INDICADOS PARA FAVORECER A SUSCEPTIBILIDADE A DESINTEGRAÇÃO DO SINTER.....	141
TABELA III.18 - MINÉRIOS INDICADOS PARA FAVORECER A REDUTIBILIDADE DO SINTER.....	147
TABELA III.19 - PROPRIEDADES DE MINÉRIOS ELEVADAMENTE HIDRATADOS.....	150
TABELA III.20 - CORRELAÇÃO ENTRE A REATIVIDADE E REDUTIBILIDADE E O USO DOS MINÉRIOS.....	159
TABELA III.21 - CRITÉRIO PARA SELEÇÃO DE MINÉRIOS PARA ATUAREM COMO PARTÍCULAS NUCLEANTES NO SINTER.....	169
TABELA IV.1 - DESCRIÇÃO DAS ETAPAS EXECUTADAS NO ESTUDO DO EFEITO DA CALCINAÇÃO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA, SUSCEPTIBILIDADE DESINTEGRAÇÃO E REDUTIBILIDADE DA PARTE NÃO-FUNDIDA DO SINTER DE MINÉRIO DE FERRO.....	184
TABELA IV.2 - AMOSTRAS DE MINÉRIOS ESTUDADOS E SUA CLASSIFICAÇÃO SEGUNDO O CRITÉRIO UTILIZADO PELA CVRD.....	186
TABELA IV.3 - ANÁLISE QUÍMICA DOS SEIS "SINTER FEEDS" ESTUDADOS.....	188
TABELA IV.4 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS SEIS "SINTER FEEDS" ESTUDADOS.....	189
TABELA IV.5 - DADOS CARACTERISTICOS PRINCIPAIS DO PROCEDIMENTO USADO NO ENSAIO DE TAMBORAMENTO E O DA NORMA 3271.....	200
TABELA IV.6 - DADOS CARACTERISTICOS PRINCIPAIS DA TERMOBALANÇA ANALÓGICA MODELO AN-1500.....	203

TABELA IV.7 - RESULTADO DA ANÁLISE DA MISTURA GASOSA UTILIZADA PARA A REDUÇÃO DA AMOSTRA DO MINÉRIO Q "IN NATURA" REALIZADA NO CROMATÓGRAFO VARIAN 1420.....	209
TABELA IV.8 - RESULTADO DA ANÁLISE DA MISTURA GASOSA UTILIZADA PARA A REDUÇÃO DA AMOSTRA DO MINÉRIO O REALIZADA NO ESPECTRÔMETRO DE MASSA BALZERS QUATRO POLO.....	209
TABELA IV.9 - DADOS CARACTERISTICOS PRINCIPAIS DO PROCEDIMENTO USADO NO ENSAIO DE REDUÇÃO E DA NORMA ISO 4965.....	210
TABELA IV.10 - DADOS CARACTERISTICOS PRINCIPAIS DO PROCEDIMENTO USADO NO ENSAIO DE REDUÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DO RDI E DA NORMA ISO 4696.....	215
TABELA V.1 - CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS DIFERENTES TIPOS DE MINÉRIOS "IN NATURA".....	219
TABELA V.2 - CARACTERIZAÇÃO MINERAL E MORFOLÓGICA DOS ÓXIDOS DE FERRO E HIDRÓXIDOS DE FERRO DOS DIFERENTES TIPOS DE MINÉRIOS "IN NATURA".....	220
TABELA V.3 - TAMANHO DOS CRISTAIS DOS ÓXIDOS DE FERRO E HIDRÓXIDOS DE FERRO DOS DIFERENTES TIPOS DE MINÉRIOS "IN NATURA"....	221
TABELA V.4 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS MINÉRIOS "IN NATURA" E CALCINADOS EM TEMPOS DIFERENTES.....	249
TABELA V.5 - CLASSIFICAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO PARA SINTERIZAÇÃO POR TIPOS E SUBTIPOS USADA PELA CVRD EXEMPLIFICADA PELOS MINÉRIOS UTILIZADOS NESTE ESTUDO.....	254
TABELA V.6 - ÍNDICE DE DESINTEGRAÇÃO, RDI, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CALCINAÇÃO PARA OS DIFERENTES TIPOS DE MINÉRIOS.....	274

TABELA V.7 - ÍNDICE DE REDUTIBILIDADE ABSOLUTA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CALCINAÇÃO PARA OS DIFERENTES TIPOS DE MINÉRIOS "IN NATURA" E CALCINADOS NOS DIFERENTES TEMPOS.....	289
TABELA V.8 - GRAU DE REDUÇÃO PARA O TEMPO DE 34 MINUTOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CALCINAÇÃO PARA OS DIFERENTES TIPOS DE MINÉRIOS.....	291

LISTA DE NOTAÇÕES

CEC	=	consumo específico de combustível
PF	=	perda ao fogo (%)
RDI	=	reduction disintegration index (degradação durante a redução)
RI	=	reduction index (redutibilidade)
CVRD	=	Companhia Vale do Rio Doce
CF	=	ferrito de cálcio (%)
λ	=	interseção linear média
S	=	área superficial (m^2/g)
V	=	volume de poros (ml/g)
b_2	=	basicidade binária
P	=	produtividade ($t/m^2/h$)
d	=	densidade da mistura (t/m^3)
V	=	volume útil da grelha (m^3)
r	=	rendimento (%)
A	=	área útil da grelha (m^2)
t	=	tempo (min)
h	=	altura (m)
v	=	velocidade (m/min)
CV	=	coeficiente de variação (%)
SI	=	shatter index (ensaio de queda)
TI	=	tumbler index (ensaio de tamboramento)
ISO	=	International Organization for Standardization
NSC	=	Nippon Steel Coporation
BSC	=	Bristish Steel Corporation

T	=	temperatura (°C)
ϵ^C	=	porosidade específica da parte não fundida
ϵ^F	=	porosidade específica da parte fundida
F^{NF}	=	fração da parte não fundida
F^F	=	fração da parte fundida
N	=	partícula nucleante
A	=	partícula aderente
BT	=	baixa temperatura
AT	=	alta temperatura
SAMITRI	=	Sociedade Anônima Mineração Trindade
GR	=	grau de redução (%)
ΔP	=	perda de peso (g)
Pi	=	peso inicial (g)
dR/dt	=	índice de redutibilidade (%O₂/min)
t₃₀	=	tempo em minutos para um grau de redução de 30%
t₆₀	=	tempo em minutos para um grau de redução de 60%
R	=	coeficiente de correlação linear
P	=	significância

RESUMO

Amostras representativas de seis tipos geológicos distintos de minérios de ferro nucleantes, tanto supergênicos quanto metassomáticos, utilizados em usinas de sinterização da siderurgia brasileira, foram submetidas a ensaios para a determinação da resistência mecânica, susceptibilidade à desintegração e redutibilidade, antes e após serem calcinados, à 1300°C, por tempos que variaram de 3 a 30 minutos, para caracterizar fenomenologicamente a influência do tempo de duração da calcinação sobre o comportamento mecânico e metalúrgico desses minérios. Procurou-se através de exame microscópico qualitativo, do minério natural, calcinado e reduzido, caracterizar, em linhas gerais, a natureza e a incidência dos fenômenos que alteram a constituição e a microestrutura dos minérios durante a calcinação e a redução do minério "in natura" e calcinado. Verificou-se que a calcinação em geral aumenta o TI, diminui o RDI e diminui o RI. Esses efeitos foram explicados em função das características mineralógicas dos minérios originais e dos efeitos das reações de desidratação, redução e sinterização na geometria dos poros e estrutura dos grãos dos minérios estudados.

ABSTRACT

Samples representatives of six geological types of nucleus iron ores, both earthy and specular, employed by the Brazilian sintering plants, were subject to a tumbler, a desintegration and a reduction test, before and after calcination, at 1300°C, for lengths of time from 3 to 30 minutes, in order to determine the effect of the length of calcination on the mechanical and metallurgical behavior of these ores. A qualitative microscopic examination of the natural, calcined, and reduced ores was carried out to determine the reactions responsible for the modifications of the ore structure during calcination and during reduction of both the natural and calcined samples. It was verified that the calcination treatment raises the TI, diminishes the RDI, and diminishes the RI. These effects were explained by some of the mineralogical features of the original ores and by the effects of the dehydration, reduction, and sintering reactions on the pore geometry and grain structure of the ores.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A moderna siderurgia se caracteriza pela produção do metal primário, seja em grandes unidades, situadas em locais privilegiados quanto ao abastecimento de matérias primas, pela via alto-forno/aciaria LD, seja em unidades menores, situadas junto ao mercado consumidor, pela via redução direta/forno elétrico a arco. Na grande siderurgia, pela via alto-forno/aciaria LD, os grandes altos-fornos devem ser abastecidos com carga metálica preparada e a sinterização é o processo mais usado para realizar essa preparação.

Para ser satisfatório, o processo de sinterização deve apresentar produtividade condizente com a demanda de ferro gusa líquido e principalmente baixo consumo de energia e a possibilidade de produzir sinter de elevada qualidade mecânica e metalúrgica. No passado mais recente essas exigências eram atendidas pela produção do chamado sinter homogêneo, fundido ou de elevado FeO, que apresentava elevada resistência mecânica e baixa susceptibilidade a desintegração. A solução hodierna desse problema consiste na produção do chamado sinter heterogêneo ou de baixo teor de FeO, composto de duas partes distintas, uma formada por resíduos calcinados das partículas maiores de minério original, mais ao centro dos pedaços individuais de sinter, e outra por produtos da solidificação do material fundido, nas bordas dos mesmos pedaços. Esse produto apresenta redutibilidade nitidamente superior ao anterior sem prejuízo da resistência mecânica e susceptibilidade à desintegração, o que foi conseguido graças a notáveis progressos realizados na teoria e na prática do processo.

Tradicionalmente o controle metalúrgico do processo tem consistido no controle da constituição e da estrutura da parte fundida, primeiro, pela adição apropriada de fundentes básicos, particularmente a cal e em menor proporção a magnésia, e, segundo, pelo controle do perfil da onda térmica. O controle da parte não fundida ou calcinada, por sua vez, se limita à seleção do minério, sendo, no entanto, por razões comerciais e pelo desconhecimento de critérios técnicos apropriados de seleção, bem mais contingenciada do que o controle da parte

fundida. O presente trabalho é uma contribuição à elaboração de tais critérios, pois estuda o efeito de uma calcinação prévia na resistência mecânica, susceptibilidade a desintegração e redutibilidade dos minérios de ferro brasileiros utilizados no processo de sinterização.

CAPÍTULO 2: OBJETIVO

Este trabalho tem, pelo menos, três objetivos, científicos e tecnológicos, interligados entre si e que podem ser descritos como segue:

- 1) Caracterizar fenomenologicamente a influência do tempo de duração de uma calcinação prévia na resistência mecânica, susceptibilidade à desintegração e redutibilidade dos minérios de ferro brasileiros utilizados na sinterização.
- 2) Procurar, através de exame microscópico do minério natural, calcinado e reduzido, caracterizar, em linhas gerais, a natureza e a incidência dos fenômenos que alteram a constituição e a microestrutura dos minérios no curso das reações de calcinação e redução.
- 3) Contribuir para a elaboração de critérios técnicos apropriados à seleção de minérios que irão constituir a parte não-fundida, tendo em vista a contribuição desta parte na otimização do comportamento mecânico e metalúrgico do sinter.

CAPÍTULO 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão inicialmente apresentadas algumas considerações sobre o processo de sinterização de minérios de ferro. Mostra-se, na sequência, uma forma de caracterização e classificação de minério de ferro bem como o conceito de fusibilidade face as reações de aglomeração a que os mesmos são submetidos no processo de sinterização. Finalmente, é feita uma revisão descrevendo o moderno sinter heterogêneo

3.1 Considerações Preliminares

3.1.1 Evolução da tecnologia do processo de sinterização de minério de ferro

O desenvolvimento da tecnologia do alto-forno pode ser considerada como um espelho da própria evolução da moderna sociedade industrial, da qual ele foi um dos mais importantes alicerces. De fato, alguns dos mais significativos episódios da revolução industrial estiveram associados aos estádios iniciais da evolução do alto-forno. Mais recentemente, a partir do pós-guerra, o alto-forno passou por um processo acelerado de crescimento e desenvolvimento tecnológico, que culminou com as modernas unidades de mais de 5.000 m³ de volume útil, capazes de produzir mais de 10.000 t diárias de ferro gusa. Uma data notável nesse desenvolvimento foi 1968, ano em que foram introduzidos os altos-fornos de grande porte, com volume útil superior a 2.000 m³, que estabeleceram um novo patamar no que se refere a análise de processo, instrumentação e aprimoramento da carga metálica neles enformadas.

Da mesma maneira, a sinterização de minérios de ferro, que foi introduzida em 1910 como uma técnica de aproveitamento de rejeitos ferruginosos, na qualidade de ser a mais importante das técnicas de aglomeração e condicionamento da carga metálica do alto-forno, passou por processo de crescimento, desenvolvimento tecnológico e agigantamento das unidades, parelho com aquele a que foi submetido o alto-forno.

Em particular, a evolução da tecnologia do processo de sinterização de minério de ferro pode ser resumida como mostra a TABELA III.1⁽¹⁾. Como se vê a essa evolução correspondeu um progressivo aumento na altura do leito e da depressão empregados no processo, conforme mostra a TABELA III.2⁽¹⁾.

Como resultado de todas essas evoluções na tecnologia e no conhecimento do alto-forno e da sinterização, e de evolução similar na área da pelletização de minério de ferro, emergiu um ponto de vista segundo o qual⁽¹⁾.

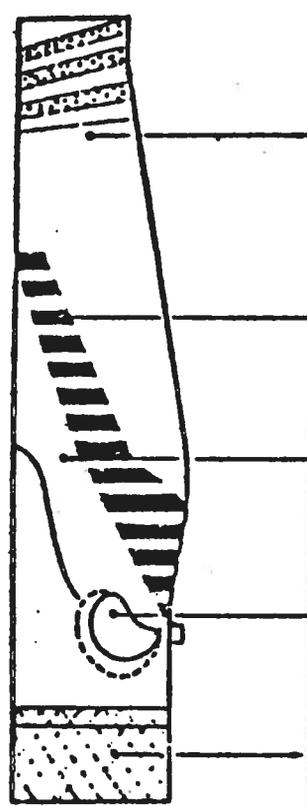
- 1) Os principais componentes da carga metálica dos aparelhos de redução de minérios de ferro granulados e aglomerados na forma de pelotas e sinteres podem ser considerados como materiais que são fabricados, os minérios pela natureza e os aglomerados pelos homens, com determinada constituição e microestrutura.
- 2) A constituição e microestrutura dos diferentes componentes da carga metálica devem ser tais que eles apresentem comportamento adequado no interior do alto-forno. Trata-se pois de "projetar" e produzir materiais que apresentem comportamento mecânico controlado face as complexas e intensas solicitações térmicas, químicas e mecânicas a que são submetidos no interior desse aparelho redutor, Figura 3.1⁽²⁾. No alto-forno, o componente da carga metálica, depois de sofrer as agressões acima mencionadas, acaba por se fundir, nos estádios intermediários, formando a escória e o metal líquido, que são os produtos finais do processo.

TABELA III.1 - EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA TECNOLOGIA DE SINTERIZAÇÃO⁽¹⁾.

PERÍODO	ETAPA	FINALIDADE
1910-1955	Primórdios	Introdução da tecnologia para aproveitamento de rejeitos industriais e de minérios finos
1955-1968	Sinter auto-fundente	Calcinação do calcário, para removê-lo dos altos fornos Homogeneização da distribuição granulométrica Aumento da redutibilidade do sinter, pelo aumento da quantidade de hematita e principalmente pela substituição de silicatos de baixa pelos ferritos de elevada redutibilidade
1968-1978	Instalações de alta produção	Produção de elevadas toneladas de sinter com RDI controlado, compatíveis com o abastecimento dos grandes altos fornos
1981	Sinter heterogêneo - sinter de baixo teor de FeO	Redução no consumo de energia, particularmente de combustível sólido Aumento da redutibilidade do sinter, pela diminuição da parte fundida, em consequência da diminuição do teor de FeO, sem perda de resistência e aumento do RDI
1978-1980	Sinterização com elevada altura de leito	Intensificação da redução no consumo de energia, particularmente de combustível sólido Aumento da redutibilidade do sinter, por maior redução do teor de FeO
1978-1980	Sinter com baixo teor de FeO e baixo teor de SiO ₂	Aumento da redutibilidade do sinter, pela diminuição da quantidade de silicatos
1972	Sinter de alta redutibilidade	Aumento da redutibilidade do sinter, pelo controle da parte não fundida
	Moderna tecnologia de sinterização	Aprimoramento da economia de energia, do controle do processo e da qualidade do sinter

TABELA III.2 - EVOLUÇÃO DA PRÁTICA DO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO⁽¹⁾

ALTURA DO LEITO (mm)	DEPRESSÃO (mm H₂O)	OBJETIVO	EXEMPLO
~300	~800	Maior produtividade CEC elevado Qualidade baixa	Paquistão (Russia)
370~550	~1200	Alta produtividade CEC baixo qualidade elevada	Brasil
600~750	1600~2000	Produtividade baixa CEC mínimo Qualidade elevada	Japão



ZONES	MAJOR REACTION	QUALITY REQUIREMENTS FOR PROPERTIES			
		SINTER	PELLET	SIZED COKE	COKE
LUMPY ZONE	PREHEATING	SIZE	SIZE	SIZE	SIZE
	GAS REDUCTION	STRENGTH	STRENGTH	STICKINESS	STRENGTH
		REDUCTION DEGRADATION	REDUCIBILITY	REDUCIBILITY	REDUCIBILITY
COHESIVE ZONE	SOFTENING	SOFTENING PROPERTIES	SOFTENING PROPERTIES	SOFTENING PROPERTIES	SIZE
	COHESION		STRENGTH AFTER REDUCTION		
MOVING LOOSE-PACKED COKE ZONE	MELTING	MELTING CHARACTERISTICS AND BEHAVIOUR OF PRIMARY MELTS			REACTIVITY
	DROPPING				
	FINAL REDUCTION				
RACEWAY	CARDINIZING	MELTING CHARACTERISTICS AND BEHAVIOUR OF PRIMARY MELTS			STRENGTH AFTER REACTION
	FUEL COMBUSTION				
HEARTH	SOFTENING GAS EVOLUTION	MELTING CHARACTERISTICS AND BEHAVIOUR OF PRIMARY MELTS			STRENGTH AFTER REACTION
	DESULPHURIZATION METAL-SLAG SEPARATION				

Figura 3.1 - Requisitos de qualidade da carga metálica destacando seu comportamento nas várias regiões do alto-forno⁽²⁾.

- 3) Os minérios granulados, as pelotas e os sinteres podem ser considerados como sendo constituídos por duas parcelas distintas: uma derivada do minério original, tal como ele é encontrado na natureza, e que sofre apenas um tratamento térmico de calcinação. A outra resulta da solidificação do material que se funde durante o tratamento térmico a que o minério é submetido nos processos de aglomeração. Essas duas parcelas podem ser chamadas respectivamente de parte calcinada e parte fundida do aglomerado. Assim, tem-se para os três tipos de componentes da carga metálica, quando eles são fabricados a partir de minério hematítico rico, como o caso no Brasil, as seguintes proporções indicativas para cada uma das duas partes:

	Parte calcinada (v/o)	Parte fundida (v/o)
Minério granulado	100	--
Pelota	80	20
Sinter	50	50

- 4) O controle da parte fundida dos aglomerados feito pelo controle da quantidade dos componentes ácidos da ganga e pela adição de fundentes básicos, calcíticos ou magnesianos, segundo o desenvolvimento do que pode ser chamado de metalurgia da aglomeração. Essa metalurgia compreende não só o entendimento da evolução constitucional durante o processo de fabricação, a qual se dá principalmente através da aplicação dos diagramas de fase e princípios cinéticos ao estudo dessa evolução, mas também o entendimento do efeito dos constituintes e da microestrutura no comportamento mecânico e metalúrgico dos aglomerados. Por sua vez, o controle da parte calcinada dos minérios granulados e aglomerados só pode ser feito pela avaliação e seleção dos minérios utilizados.
- 5) Assim, na moderna tecnologia de preparação da carga metálica dos aparelhos de redução,

há de se praticar intensamente o controle metalúrgico dos aglomerados pela adição de fundentes e o controle das misturas de aglomeração e das cargas de redução pela avaliação e seleção de minérios.

A consecução desse ponto de vista, que considera a fabricação dos componentes da carga metálica como um problema de engenharia dos materiais, no caso particular do sinter, faz parte de um esforço mais amplo que pode ser denominado de cientificação do conhecimento do processo de sinterização de minério de ferro, já que no processo de sinterização o estudo das reações de aglomeração não pode ser inteiramente separado do estudo do desenvolvimento do processo propriamente dito.

Esse esforço de cientificação do processo de sinterização se deu em duas etapas distintas. A primeira, a partir do meado da década de 1950, particularmente no Reino Unido, época em que a grande preocupação era com o aumento da produtividade do processo, e que resultou na teoria da escoamento gasoso e da troca térmica no processo e no reconhecimento da existência da camada de sinter frágil no topo do leito. Foi pois um esforço parcial, limitado ao processo propriamente dito.

A segunda, que se deu a partir do meado da década de 1970, particularmente no Japão, época em que a grande preocupação era com o aumento da qualidade do produto e principalmente com a economia de combustível. Embora considerasse, como o anterior, o processo de sinterização propriamente dito, particularmente no que toca ao aumento da eficiência da reação de combustão do combustível sólido contido na mistura, concentrou-se mais especificamente no estudo do fenômeno de aglomeração que ocorre durante o processo.

A Figura 3.2 apresenta o esquema do segundo ciclo de cientificação do processo de sinterização de minério de ferro. Essa cientificação envolve o estudo de cinco etapas distintas⁽¹⁾:

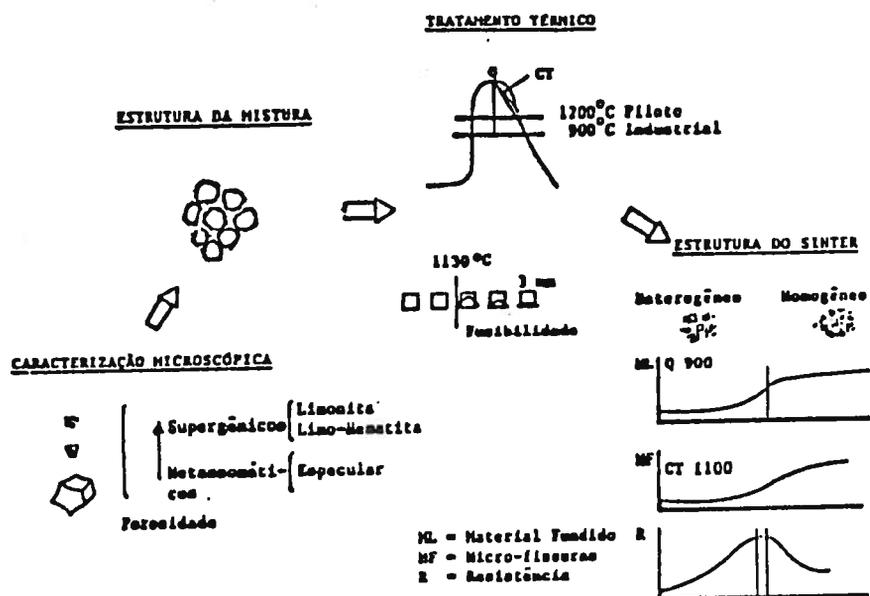


Figura 3.2 - Teoria de formação e controle das estruturas da mistura e do sinter pela otimização e controle do ciclo térmico⁽¹⁾.

- primeira, a classificação dos minérios de ferro, tendo em vista suas características químicas e estruturais, seu comportamento na mistura e sua reatividade face às reações de aglomeração, em adição ao seu comportamento na redução;
- segunda, a determinação da estrutura da mistura e dos fatores que controlam a sua formação e o seu comportamento mecânico nos sucessivos estados de aglomeração em que ela se apresenta ao longo de sua fabricação e de seu tratamento térmico, quais sejam, com umidade ótima, com excesso de umidade, seca e calcinada;
- terceira, a determinação da faixa de fusão das misturas de sinterização, em função de sua estrutura;
- quarta, o controle do processo de modo a se obter uma onda térmica que atinja a faixa de fusão e transforme a estrutura da mistura na estrutura desejada para o sinter;
- finalmente, o estabelecimento de relações entre a estrutura do sinter e o seu comportamento mecânico e metalúrgico, de modo a estabelecer critérios para a seleção da estrutura desejada para o sinter.

O esquema geral de cientificação do estudo da sinterização de minério de ferro ora exposto tem bases sólidas, na medida em que, como pode ser visto ao longo dessa revisão, todas as etapas nele preconizadas estão sendo executadas, em diferentes graus, nas várias usinas e laboratórios interessados no assunto. No entanto, por razões de praticabilidade, nem todas as etapas ou todas as articulações entre essas etapas estão sendo estritamente executadas no sentido acima exposto.

Um exemplo significativo desse tipo de desvio diz respeito a determinação da temperatura ou

faixa de fusão da mistura. Segundo o esquema proposto, caberia determinar a temperatura de início e término da fusão de cada mistura, após o seu condicionamento, pois este influi na fixação dos valores dessas temperaturas, e, em seguida, ajustar a onda térmica de tal sorte que a mistura venha a sofrer um processo controlado de fusão, que resulte na estrutura mais adequada para o sinter produzido. Na prática, este trabalho detalhado não tem sido realizado para cada mistura. Existem casos em que a temperatura de início de fusão tem sido determinada por considerações outras que a observação dessa fusão. Por outro lado, a determinação precisa das temperaturas de início e término da fusão não é uma tarefa experimental simples, que leva a valores não-ambíguos dessas variáveis. Assim, os valores para os patamares de fusão tem sido valores de referência, decorrentes de teorização a respeito da estabilidade de certos constituintes e estruturas ou da mera prática experimental.

Assim, na prática, esse processo de cientifização, tem sido desenvolvido ao longo das linhas de trabalho mostradas na TABELA III.3⁽³⁾.

3.1.2 Introdução do sinter heterogêneo

Até a década de 70 só se produzia sinter homogêneo, inicialmente ácido e posteriormente auto-fundente. O princípio da produção do sinter auto-fundente homogêneo era a fusão de todo o material fino e de parcela expressiva, quase a totalidade, das partículas maiores da mistura. Tinha-se pois uma fusão maciça da mistura durante o processo de sinterização. Essa prática decorria da necessidade de se controlar a resistência, no caso do sinter ácido, e a susceptibilidade a desintegração, no caso do sinter auto-fundente, TABELA III.4⁽¹⁾ e TABELA III.5⁽¹⁾. Com o desenvolvimento do sinter heterogêneo⁽⁴⁾, procurou-se limitar a fusão das partículas finas da mistura, fundindo-se apenas as bordas das partículas maiores.

TABELA III.3 - PAPEL DA TEORIA NA EVOLUÇÃO DA TECNOLOGIA DE SINTERIZAÇÃO⁽³⁾

	PRIMÓRDIOS	TEORIA DO ESCOAMENTO GASOSO	TEORIA DA FORMAÇÃO DO SINTER FRÁGIO	TEORIA DA PARTE FUNDIDA	TEORIA DA PARTE NÃO FUNDIDA
1910-1955 1955-1988	Primórdios Sinter auto fundente	800 mm H ₂ O Elevação da produtividade	- 300 mm Elevação do rendimento e da resistência	sinter ácido e fundido Homogeneização do tamanho da redutibilidade	
		800 - 1200 mm H ₂ O	300 - 400 mm	Adição de CaO	
1988-1978	Instalação de alta produção	Elevação da Produção	Elevação do rendimento e da resistência	Controle do RDI	
		1200 - 1600 mm H ₂ O (2000 mm H ₂ O)	400 - 500 mm	% FeO >7,0 Adição de MgO	
1978	Sinter heterogêneo de baixo teor de FeO	Operação de baixa produtividade	Elevação do rendimento e da resistência	Diminuição do consumo de combustível e aumento da redutibilidade	Aumento significativo da parte não fundida
		1200 mm H ₂ O	500 - 550 mm	% FeO < 5,5 Moagem dos fundentes básicos	
1978-1980	Sinterização com elevada altura do leito		Diminuição de consumo de combustível	% FeO	Aumento da parte não fundida
			500 - 750 mm		
1978-1980	Sinter com baixo teor de FeO e baixo teor de SiO ₂			Diminuição do volume de escorificáveis e aumento da redutibilidade	Controle da fusão das partículas nucleantes de alta fusibilidade
				Moagem dos fundentes silicosos	Moagem dos fundentes silicosos
1982	Sinter de alta redutibilidade				Aumento da redutibilidade da parte não fundida
					Seleção de minérios
1984	Moderna tecnologia de sinterização	Produção de sinter homogêneo com matriz ferrítica	Diminuição do sinter frágio	Controle das reações de formação do ferrito acicular e de assimilação do SiO ₂	Controle da resistência e da redutibilidade
		Idealização do ciclo térmico	Homogeneização do ciclo térmico	Controle da razão Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , da reatividade do SiO ₂ (moagem dos fundentes silicosos e seleção de minérios)	compatibilização dos minérios pela adição de partículas nucleantes compactas ou porosas

TABELA III.4 - CONSUMO DE ENERGIA E ÍNDICES DE QUALIDADE DOS SINTERES HOMOGÊNEO E HETEROGÊNEO⁽¹⁾.

		SINTER HOMOGÊNEO	SINTER HETEROGÊNEO
Consumo de coque	kg/t	55-60	45-50
Consumo de energia térmica	10 ³ kcal/t	450-500	350
FeO no sinter	%	>7,0	<5,5
RDI	% - 3mm	<36,0	<36,0 *
RI	%	60,0	70,0 **

* O valor indicado é um valor típico. O valor exato depende do projeto, condições e operação do alto-forno e também dos procedimentos do ensaio.

** A produção de sinter de alta redutibilidade também requer a diminuição do teor de SiO₂ -- este sinter é também chamado de sinter de baixo teor de FeO e baixo teor de SiO₂ ou sinter de baixo volume de escorificáveis. A produção de sinter de baixo teor de SiO₂ pode exigir maior controle e, às vezes, diminuição do teor de Al₂O₃ das matérias primas.

TABELA III.5 - CONTROLE DO RDI NA PRODUÇÃO DOS SINTERES HOMOGÊNEO E HETEROGÊNEO⁽¹⁾

Sinter homogêneo	Aumento do teor de FeO (Aumento do consumo específico de combustível)
	Controle do teor de MgO
Sinter heterogêneo	Controle da formação de hematita secundária
	Controle da formação de estrutura fraca

Desta maneira, pode-se obter um sinter tão ou mais resistente que o sinter homogêneo. No sinter homogêneo a estrutura e, por consequência, a resistência é obtida pela solidificação e consolidação da mistura maciçamente fundida. No sinter heterogêneo a resistência é obtida pela solidificação da limitada quantidade de escória líquida, formada em torno das partículas nucleantes, que permanecem em grande parte sólidas e são consolidadas por aquela solidificação.

Em outras palavras, na produção do sinter heterogêneo a quantidade de material fundido diminui e a onda térmica pode ser diminuída. Essa diminuição, no entanto, não pode ser muito grande, a ponto de fazer com que a onda térmica não ultrapasse a temperatura de fusão da mistura.

3.2. Caracterização e Classificação dos Minérios de Ferro e Sua Reatividade Perante as Reações de Aglomeração no Processo de Sinterização

3.2.1. Caracterização e classificação dos minérios de ferro

Um exemplo da classificação dos minérios de ferro hematíticos pelo seu processo de enriquecimento é a classificação de minérios de ferro usada pela CVRD^(1,5). Segundo essa classificação existem três grandes tipos de minérios, indicados na Figura 3.3 e descritos na TABELA III.6⁽¹⁾.

Como se vê os três tipos de minérios podem gerar, quando de sua lavra, minério do tipo "sinter feed". No entanto, cada um dos três tipos produz um "sinter feed" com características

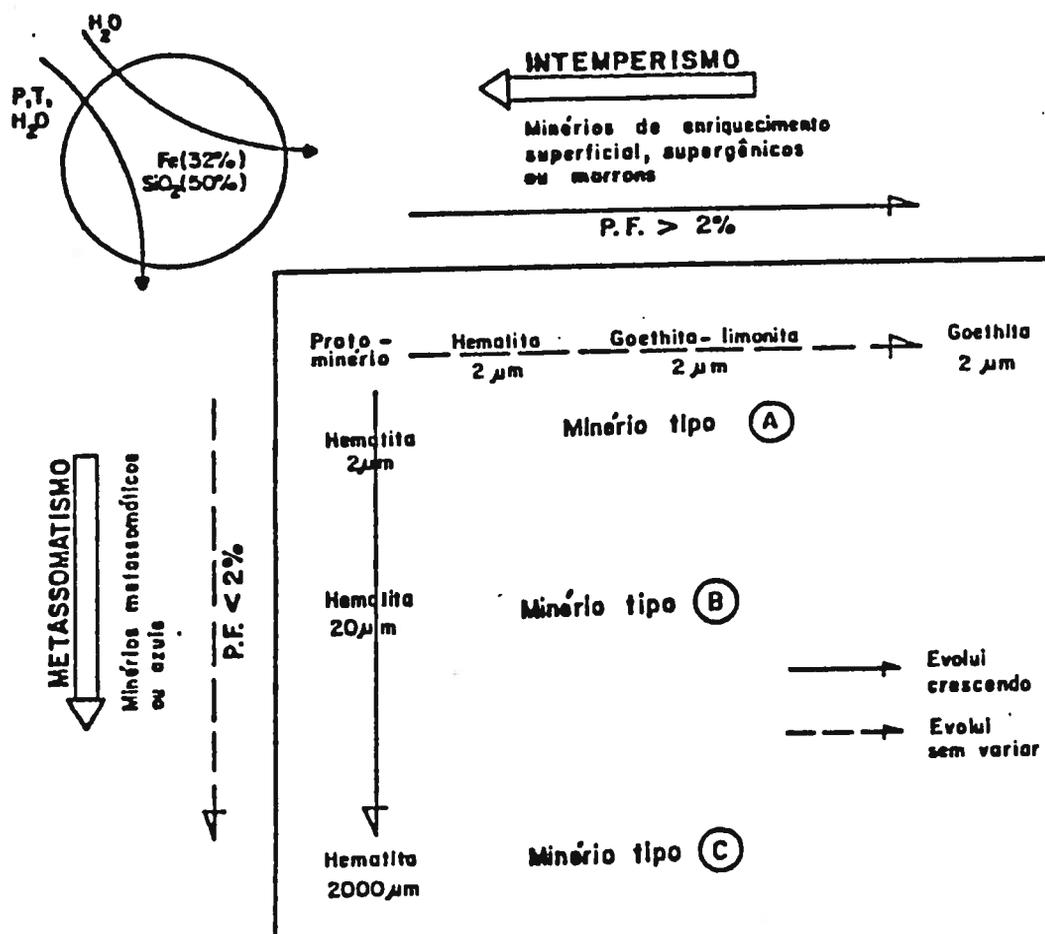


Figura 3.3 - Esquema da classificação geológica dos minérios de ferro. O eixo horizontal superior se refere ao enriquecimento de minérios supergênicos por intemperização. O eixo vertical inferior se refere ao enriquecimento de minérios metamassomáticos por metamorfismo⁽⁵⁾.

TABELA III.6 - CLASSIFICAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO PARA SINTERIZAÇÃO POR TIPOS USADA PELA CVRD⁽¹⁾.

TIPO	TAMANHO DE CRISTAL	PRODUTOS NA MINERAÇÃO	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	CAPACIDADE DE MICROAGLOMERAÇÃO	REATIVIDADE
A	Pequeno	"Sinter feed" granulado	55-22-25	Elevada	elevada
B	Médio a grande	"Sinter feed" granulado "Pelet feed"	35-15-50	Baixa	Baixa
C	Muito grande	"Sinter feed" granulado	0-65-35	Muito baixa	Muito baixa

* Em termos da porcentagem ponderal de partículas nucleantes, intermediárias e aderentes.

granulométricas próprias, o do tipo A sendo o mais grosso, o do tipo B contendo mais finos e o do tipo C, dando em geral, tamanho intermediário, isento de grosso e fino.

Essa e outras importantes características do minério são controladas pelo tamanho do grão, ou seja, pelo tamanho dos cristais que compõem as partículas do minério (é preciso não esquecer que existem dois tamanhos, o dos grãos e o das partículas; assim, as partículas podem ser mono ou policristalinas, conforme o seu tamanho seja igual ou maior que o tamanho dos cristais). Aparentemente, o minério de ferro se fragmenta inter e não transgranularmente. Adicionalmente, parece haver a tendência, já observada por vários autores, do minério se tornar mais frágil a medida que os cristais crescem e, possivelmente, apresentem hábito micáceo. A consequência é que quando o minério é composto de pequenos cristais (o minério do tipo A, por exemplo, apresenta tipicamente cristais com tamanho médio de 2 μm), ele acaba por apresentar quantidades uniformes de partículas muito finas (possivelmente formadas por um ou uns poucos cristais) e de partículas gradativamente maiores (agora formadas por um número crescente de pequenos cristais). Por outro lado, a medida que o cristal cresce, o minério passa a ter as suas partículas menores cada vez maiores, comensuráveis com o tamanho dos cristais que o compõem. Assim, o minério do tipo B apresenta grande quantidade de finos, abaixo de 0,1 mm, mas esses finos são todos praticamente monocristalinos e de granulação grossa, isentos portanto das partículas mais finas. Quando o cristal cresce a valores muito elevados, como acontece com o minério do tipo C, o minério se apresenta praticamente isento de partículas finas, do tipo aderente, isto é, menores que 0,25 mm, e também de partículas grossas, do tipo nucleante, isto é, maiores que 1,0 mm, uma vez que para esses minérios, de granulação grossa, a tendência a fragilização é muito elevada.

Os minérios do tipo A (de Austrália, que era, antes da entrada de operação da mina de Carajás, a grande produtora deste tipo de minério, que é majoritário no mercado) podem ser subdivididos em três categorias:

- minérios A propriamente ditos, com hematita anidra ou pouco hidratada;
- minérios A', com hematita hidratada, chegando no caso de Robe River a ser constituído quase que exclusivamente por goethita;
- minérios A'', que são magnetíticos (o único representante notável nessa categoria são os minérios magnetíticos para sinterização produzidos pela LKAB, na Suécia).

Existe uma quarta categoria, chamada de A_G, composta por minérios que são estruturalmente do tipo B, mas que apresentam distribuição granulométrica típica dos minérios do tipo A (e parte porque são constituídos por hematita de pequena granulação, próxima ou igual a dos minérios A, em parte porque, na sua produção, a fração fina é rejeitada ou comercializada como "pellet feed").

Os minérios do tipo A se caracterizam por produzirem "sinter feed" com a fração +1,0 mm elevada, sempre superior a 50% para o tipo A propriamente dito, e a fração -0,1 mm da ordem de 20%. É a distribuição granulométrica mais favorável para a sinterização. São minérios que sempre apresentam índices elevados nos ensaios de microaglomeração.

Os minérios do tipo B (de Brasil, já que o Quadrilitero Ferrífero é o grande produtor desse tipo de minério no mercado mundial) formam apenas uma categoria.

Os minérios do tipo B se caracterizam por produzirem "sinter feed" com a fração +1,0 mm mais baixa, da ordem de 35%, e a fração -0,1 mm da ordem de 40%. É uma distribuição granulométrica menos favorável para o processo de sinterização, quando se deseja alta produtividade. Essa distribuição granulométrica menos favorável é ainda acompanhada por baixos índices nos ensaios de microaglomeração. (Os baixos índices apresentados por esses minérios nos ensaios de microaglomeração não representam necessariamente um fator

negativo adicional, independente da distribuição granulométrica, mas podem ser apenas um reflexo dessa própria distribuição granulométrica).

Os minérios do tipo C (de Canadá, já que o "Labrador Trough" é o grande produtor desse tipo de minério no mercado mundial, ou ainda de concentrado, já que esses minérios são conhecidos no mercado internacional de minérios finos para a sinterização como "concentrados") também podem ser subdivididos em duas categorias: minérios C propriamente ditos e os minérios C', que se diferenciam pela granulação progressivamente crescente e pelas características de sua distribuição granulométrica. Os minérios C e B apresentam como ponto favorável para sinterização o baixo RDI e as boas características químicas.

A distribuição granulométrica e a mineralogia do "sinter feed" associado a esses vários tipos e subtipos podem ser resumidas como mostra a TABELA III.7⁽¹⁾. Exemplos de minérios contidos em cada tipo e subtipo da classificação de minérios da CVRD estão mostrados na TABELA III.8⁽¹⁾.

Até o momento a classificação da CVRD apenas considerou aspectos estruturais e granulométricos dos minérios. Do ponto de vista prático, a classificação da CVRD também inclui a análise química dos mesmos, como mostra a TABELA III.9⁽¹⁾.

A sub-classificação química é o principal critério utilizado para a classificação de minérios em minérios base, de adição e corretivos. O outro é a análise granulométrica, já que o minério base é quase sempre um minério com distribuição granulométrica mediana ou acentuadamente favorável à condução do processo. Os minérios corretivos de distribuição granulométrica são, em geral, minérios com fração +1,0 mm bastante elevada, quase sempre superior a 60%. Na definição dessa fração deve-se levar em conta a presença do "oversize", que não deve artificialmente elevar a fração +1,0 mm do minério.

TABELA III.7 - CLASSIFICAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO PARA SINTERIZAÇÃO POR TIPOS E SUBTIPOS USADA PELA CVRD⁽¹⁾.

TIPO/ SUBTIPO	MINERAL DE FERRO (p/o)			DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (mm)		
	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeOOH	+1,00	1,00+0,25	0,25
A	>75		<25	>50	10-25	5-30
A'	<75		>30	>40	15-30	15-40
A''		>95		>50	10-25	5-30
A _G	>80		<25	>60	10-25	5-15
B	>90		<5	30-50	10-20	>40
C'	>90	<10		0-20	>45	20-35
C	15-95	5-85	0	0	<30	>70

TABELA III.8 - EXEMPLOS DE MINÉRIOS CONTIDOS EM CADA TIPO E SUBTIPO DA CLASSIFICAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO DA CVRD⁽¹⁾.

TIPO/ SUBTIPO	EXEMPLOS	
	NO BRASIL	NO EXTERIOR
A	Carajás e Casa de Pedra	Hamersley e Mt. Newman
A''		Kiruna
A'	Alegria e Capanema	Cerro Bolivar e Robe River
A _G '	Fábrica e MBR	---
B	CVRD SSF	---
C'	CVRD SFD	Mt. Wright
C		Carol Lake, Bong e Olenogorsky

TABELA III.9 - SUB-CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DA CLASSIFICAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO PARA SINTERIZAÇÃO USADA PELA CVRD⁽¹⁾.

TIPO	MINÉRIO	ANÁLISE QUÍMICA (p/o)		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
A	Carajás	1,00	1,00	0,05
	Capanema	3,30	1,00	
	Alegria	3,50	1,00	
	Australia*	5,00	3,00	
B	CVRD SSF	5,10	1,30	
	Cauê	-	-	
	Conceição	-	-	
	Timbopeba	-	-	
C	Canadá*	4,70	0,30	
	Andrade			
	CVRD SFD	6,00	0,70	

* Valores indicativos da ordem de grandeza dos teores apresentados pelos dois principais minérios de cada país: Hamersley e Mt. Newman, para Austrália, e Mt. Wright e Carol Lake, para o Canadá.

Os minérios corretivos químicos são minérios com teores muito baixos de SiO_2 , Al_2O_3 e P. Minérios com elevados teores de SiO_2 , ditos silicosos, também são usados como corretivos de SiO_2 .

Goldring & Fray⁽⁶⁾, após apontarem a complexidade das classificações genéticas e de classificações utilizadas para fins de lavra e beneficiamento, e mais particularmente da PIOC - "Pilbara Iron Ore Classification", uma classificação desenvolvida por geólogos associados à BHP e a Mt. Newman Mining Company, sugeriram a adoção de uma classificação que eles consideram mais simples, baseada nas características químicas gerais da ganga, nos principais minerais úteis e nas principais texturas com que a hematita se apresenta no minério, TABELA III.10⁽⁶⁾. No entanto, os próprios trabalhos desses autores e seus colaboradores não utilizam em momento algum objetivamente essa classificação, a não ser no que se refere a divisão de minérios em cinco grupos: os neutros, os aluminosos (com $\% \text{Al}_2\text{O}_3 > 2$), os silicosos (com $\% \text{SiO}_2 > 10$), os concentrados e os magnetíticos, não havendo portanto como considerá-la proveitosa para a racionalização do comportamento dos minérios.

3.2.2 O conceito de fusibilidade face às reações de aglomeração do processo de sinterização (reações de calcinação, sinterização e fusão)

A finalidade precípua dos ensaios de fusibilidade é, como indicado na Figura 3.2, a determinação da faixa de temperatura de fusão. Sucede que na prática, esses ensaios tem sido usados para a determinação da reatividade dos minérios ou da mistura de sinterização face aos principais fenômenos responsáveis pela ação de aglomeração.

TABELA III.10 - CLASSIFICAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO BASEADA NAS
 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA GANGA, NOS MINERAIS ÚTEIS E NA
 TEXTURA DA HEMATITA UTILIZADA PELA BSC⁽⁶⁾.

GRUPO	MINERAIS DE FERRO	TEXTURA DA HEMATITA	EXEMPLOS
Minérios neutros	Hematita	Micácea, micácea compacta	Brasil
	Hematita	Granular entrelaçada	África do Sul
	Hematita	Martita, microtabular	Índia, Mauritania
	Hematita	Ultrafina, ocre	Espanha
	Hematita + Goethita	Martita, granular entrelaçada, cristalina grosseira e ocre	Venezuela
	Goethita	Limonítica	Espanha
Minérios aluminosos (Al ₂ O ₃ > 2%)	Hematita	Martita, microtabular	Formação ferrífera de Brockman
	Hematita	Martita, microtabular, ultrafina	Índia
	Hematita + Goethita	Martita	Goa, Índia
	Hematita + Goethita	Martita, limonítica	Minério de Marra Mamba, Austrália
	Hematita + Goethita	Martita, microtabular	Minério imaturo de Brockman, Austrália
	Hematita + Goethita	Pisolítica, submicroscópica	Minério lacustre Australiano
Minérios silicosos (SiO ₂ > 10 %)	Hematita	Martita, microtabular	Minério bandeado hematita e quartzo, Mauritania
	Hematita	Micácea, micácea compacta	Minério Itabirítico, Brasil
	Hematita + Magnetita	Microtabular	Austrália
		Martita	Índia
Minérios concentrados	Hematita	Monocristalina	Canadá, Noruega
	Hematita	Micácea	Brasil
	Hematita + Magnetita	Monocristalina	Canadá
	Magnetita	Monocristalina	Índia, Noruega
Magnetita	Magnetita	Cristalina grosseira	Suécia

Em princípio, há que se distinguir a reatividade física, que mede a capacidade do minério em sofrer ajustes morfológicos ou reações meramente microestruturais (como a sinterização e o crescimento do grão) da reatividade química, que mede a capacidade do minério em reagir com outras substâncias, particularmente com o oxigênio e com o CaO.

Para simplificar, considerar-se-á apenas o caso da hematita, que não apresenta reatividade química face ao oxigênio, a não ser quando aquecida acima de 1388°C, quando pura, ou de 1358°C, na presença de CaO⁽⁷⁾. A magnetita, como se sabe, é quimicamente bem mais reativa que a hematita, se oxidando facilmente quando aquecida na presença de oxigênio e também se dissolvendo mais facilmente em escórias, tanto ferríticas quanto silicatadas.

Assim, para minérios quimicamente estáveis, pode-se dizer que, em geral, a tendência é a de apresentarem o mesmo grau de reatividade face as várias reações consideradas. **Em princípio, o minério será tanto mais reativo quanto menor for o seu tamanho de grão, maior a sua água de hidratação e maior a sua porosidade, nessa ordem.**

Existe uma justificativa teórica para a dependência da reatividade com o tamanho do grão. Essa justificativa é termodinâmica⁽⁸⁾.

Os ensaios de "fusibilidade" podem ser aplicados aos minérios e às misturas de sinterização. No caso dos minérios vários são os ensaios possíveis, TABELA III.11 (a) e (b). Esses ensaios dizem respeito a reatividade face as seguintes reações:

- calcinação, quando o minério é aquecido sem sofrer fusão, ocasião em que pode incipientemente ocorrer a reação de sinterização em estado sólido;

- fusão com o calcário, quando o minério é aquecido junto com o calcário, propiciando a

formação de escória ferrítica líquida pela reação com a cal calcinada e a consequente sinterização do minério na presença dessa escória;

- fusão na escória ferrítica, quando o minério é exposto à dissolução em escória ferrítica líquida.

Em resumo, pode-se dizer que tem sido medida a reatividade dos minérios na calcinação (quando sofre ajuste morfológico), na reação de liquefação com a cal (formando escória ferrítica líquida) e na dissolução nessa escória.

Finalmente, é possível determinar a reatividade da própria mistura, em geral moída. Nesse caso tem-se principalmente a reação de formação de escória ferrítica líquida e a consequente sinterização da mistura na presença dessa escória. Esses ensaios podem ser feitos com ou sem a adição de combustível sólido, mas usualmente são feitos sem esta adição, TABELA III.11(c).

Sumarizando, pode-se dizer que os diversos tipos de ensaios de reatividade e de fusibilidade apresentam sempre o mesmo resultado, qual seja, que a reatividade nas reações de sinterização e fusão aumenta com a diminuição do tamanho do grão ou cristal. Esse resultado se refere a minérios hematíticos, inclusive os limoníticos. Os minérios magnetíticos, por sua vez, apresentam grande reatividade face as reações de sinterização e fusão, no primeiro caso, pela oxidação, e no segundo, pela maior solubilidade do cation Fe^{2+} .

TABELA III.11(a) - ENSAIOS DE REATIVIDADE DO MINÉRIO^(1,9).

Amostra do minério mm	Ciclo térmico		Observações	Empresa
	Temperatura °C	Tempo min		
-	1350	-	SEM	NSC
1,0-2,0	1350	Rapidamente	SEM, porosidade	NSC
0,71-1,0	1300	-		BSC
2,0-4,0	1300	3	porosidade	BHP
2,0-2,5	1300		porosidade	

TABELA III.11(b) - ENSAIOS DE FUSIBILIDADE PARA MINÉRIOS^(1,9, 10, 11, 12).

Amostra do minério mm	Amostra de ensaio mm	Fundente	Ciclo térmico		Observação	Empresa
			Temperatura °C	Tempo min		
Minério	-0,074	10% CaCO ₃	>1300 <1550	-	Sustentação	KSC
Minério	-0,044	20% CaO	1300	2	Contração volumétrica*	NKK
2,0-5,0	-0,25	40% CaCO ₃	1200	15	Expansão	NSC
Finos	-	40% CaCO ₃	1200	15	Expansão	
5,0	5,0	CaO	1250 1350	2,4 2,4	AA	NSC

* A contração volumétrica é calculada por $(1 - V_t/V_0) \times 100$, onde V_0 é o volume da amostra antes e V_t o volume após o ensaio.

TABELA III.11(c) - ENSAIOS DE FUSIBILIDADE PARA MISTURA⁽¹⁰⁾.

Amostra do minério mm	Amostra de ensaio mm	Fundente	Ciclo térmico		Observação	Empresa
			Temp. °C	Tempo min		
-1,0	-0,074	Como na mistura	>1300 <1500	-	Sustentação	KSC

3.3 Reações de Aglomeração no Processo de Sinterização e Estrutura do Sinter Heterogêneo

3.3.1 Reações de aglomeração no processo de sinterização

Ao longo dos anos, a NSC desenvolveu vários esquemas sintetizando as reações de aglomeração que ocorrem no processo de sinterização de minério de ferro⁽¹²⁾. O derradeiro, que incorpora os resultados das várias pesquisas realizadas por essa empresa, é apresentado na Figura 3.4.

Segundo esse esquema as reações da sinterização se passam como segue:

- 1) A partir de aproximadamente 1200°C, se forma um líquido, consistindo principalmente de Fe_2O_3 e CaO -- essa reação é representada por (1) na figura. A seguir, esse líquido passa a assimilar os óxidos de ferro e os demais materiais. Nessa ocasião, pode ocorrer a desagregação superficial das partículas policristalinas maiores, pela penetração do líquido nos contornos de grãos, e a formação da chamada "hematita granular", ou seja, cristais desagregados de hematita -- reação representada por (2) na figura.
- 2) Após o líquido ter parcialmente assimilado o CaO e o Al_2O_3 , ele passa a reagir com o óxido de ferro produzindo um ferrito de cálcio sólido acicular, rico em Al_2O_3 e SiO_2 -- reação representada por (3) na figura.

Se a temperatura não exceder 1300°C ou se o tempo de retenção for curto, a microestrutura após o resfriamento será parecida com (3) na figura.

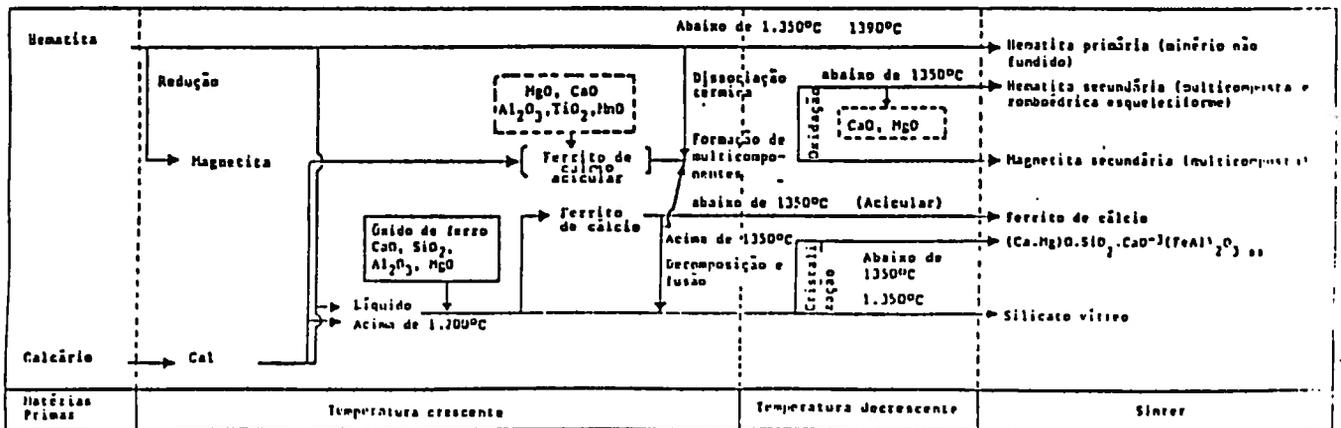
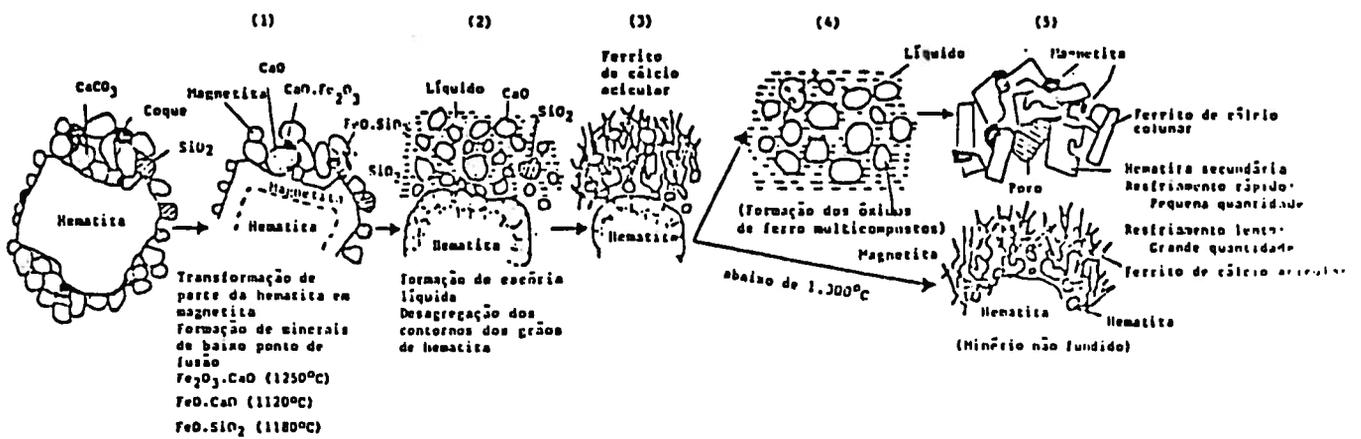


Figura 3.4 - Diagrama esquemático das reações da aglomeração no processo de sinterização de minério de ferro⁽¹²⁾.

3) Se a temperatura exceder cerca de 1300°C, o ferrito de cálcio se dissolve e funde formando hematita ou magnetita e uma escória líquida. (Se o teor de Al_2O_3 for muito baixo, o ferrito de cálcio começa a se dissolver por volta de 1250°C).

Quando a escória líquida se resfria, se forma a hematita romboédrica esqueletiforme secundária -- representado por (5) na figura, que aumenta a susceptibilidade a desintegração do sinter.

3.3.2 Controle da parte fundida do sinter heterogêneo

Nesse item as reações de aglomeração associadas a formação da parte fundida do sinter serão rapidamente revistas, já que elas não interessam diretamente ao assunto da dissertação.

De um ponto de vista mais prático e expedito, a formação da parte fundida do sinter deve ser visto sob a dupla ótica

- do controle da fusibilidade do minério, com suas várias implicações para a formação da parte fundida (por um extremo, excessiva fusibilidade dos minérios limoníticos, formação da hematita granular, formação do ferrito acicular e finalmente, pelo outro, excessiva refratariedade);
- do controle da introdução da Al_2O_3 e TiO_2 na hematita secundária, para não aumentar a susceptibilidade a desintegração do sinter.

Controle da fusão de minérios limoníticos pela adição de fundentes moidos⁽⁹⁾ Foi visto que minério do tipo A, e principalmente minério limonítico do tipo A', funde com maior rapidez.

Ensaio de fusibilidade de minérios moídos com cal (que indicam a reatividade do minério mas não diretamente o seu comportamento na fusão quando usados como minério grosso nucleante) mostram isso.

Nesses ensaios, quando SiO_2 , na forma de composto químico, e serpentinito moído, abaixo de 0,25mm, foram adicionados a mistura minério limonítico moído - cal, a reação de "fusão" desapareceu.

Verificou-se que a SiO_2 e o serpentinito formaram uma camada de escória na superfície das partículas nucleantes que suprimiu a reação de fusão. Dessa experiência, fica a indagação se escórias ferríticas atacam o minério e escórias silicatadas, formadas por SiO_2 e CaO ?

Formação de hematita granular e sua fusão⁽¹²⁾. Como mostra a Figura 3.4, a formação e a posterior fusão da hematita granular é a segunda família de reações de aglomeração que ocorre na etapa ascendente da onda térmica. A formação de hematita granular, pela penetração da escória líquida, só é possível em partículas policristalinas. A natureza do minério tem pois uma grande influência nessa reação e na estrutura resultante. A formação de hematita granular foi experimentalmente estudada para minérios do tipo A e B. A quantidade de escória líquida, disponível para a penetração, depende diretamente da temperatura máxima do processo, T_{max} . Assim, é de se esperar que a presença de hematita granular, para um dado minério, dependa dessa temperatura máxima.

Foram realizados ensaios de assimilação do minério grosso na cal. Foram ensaiados minérios do tipo A' (que os autores chamaram de D) e do tipo B (que os autores chamaram de A). Esses ensaios foram realizados a 1250 e 1350°C e permitiram observar que:

1) A formação de hematita granular foi diferenciada segundo os dois tipos de minério, A' e B.

- 2) Para o minério do tipo A', a microestrutura foi formada principalmente de hematita granular com granulação de uns poucos até 30 μm .

Nas regiões com elevada razão CaO/SiO_2 (isto é, na região de contato entre o minério e a cal), a hematita granular coexiste com o ferrito de cálcio.

No interior da partícula de minério, a hematita granular se assenta numa matriz de silicato vítreo.

- 3) Para o minério do tipo B, ferrito de cálcio acicular com poros finos formou-se até 1300°C e a hematita granular só começou a aparecer a temperaturas mais elevadas, da ordem de 1350°C.

e concluiu-se que

- 1) *Minérios do tipo A' são indicados para a formação de hematita granular na sinterização de baixa temperatura.*

A assimilação do minério grosso na cal se faz acompanhar pela formação de poros grandes. Nesse sentido observou-se que:

- 1) O minério do tipo A', com granulação e porosidade fina, permite a penetração do líquido ferrítico através dos poros e a reação generalizada no material. Consequentemente, a parte assimilada se apresenta porosa, com muitos poros de grande dimensão.
- 2) O minério do tipo B é compacto, pouco poroso, e reage com o líquido ferrítico na sua interface. Consequentemente, a parte assimilada também não é porosa.

e concluiu-se que

2) É importante evitar a assimilação das partículas nucleantes do minério do tipo A' para evitar a deterioração da resistência mecânica a frio do sinter.

Finalmente, numa experiência industrial, foram fabricados sinteres com minério do tipo A como partículas nucleantes e do tipo B como minério aderente. Nessa experiência, a fração volumétrica de hematita granular foi correlacionada com a T_{\max} da onda térmica.

Verificou-se que a "fração volumétrica" da hematita granular diminuiu com o aumento da T_{\max} da onda térmica como segue:

- a 1250°C, a "fração volumétrica" foi de 20%;
- a 1300°C, a "fração volumétrica" foi de 10%;
- a 1350°C, a "fração volumétrica" foi de < 1%, praticamente nula;

e concluiu-se que

3) A formação da hematita granular (quando se usa minério do tipo A) é mais intensa quando a temperatura de sinterização é baixa, entre 1250 e 1300°C e praticamente desaparece na sinterização a alta temperatura, acima de 1300°C.

Deve-se ter em mente que esses resultados se referem a sinteres feitos usando minérios do tipo A como partículas nucleantes. Quando se usa minério do tipo B, a formação de hematita granular, devido a desintegração dos grãos pela penetração da escória líquida, se dá a temperaturas mais elevadas.

Formação e fusão do ferrito acicular⁽¹²⁾. A formação e a fusão do ferrito acicular foi estudada detalhadamente em dois sistemas, um sintético e outro formado por matérias primas industriais. Esse estudo permitiu que se levantasse dados qualitativos a respeito da estabilidade desse ferrito e da cinética de sua formação e fusão, permitindo que se fizessem as seguintes observações:

- 1) O ferrito de cálcio acicular se forma a temperatura da ordem de 1250°C e depois desaparece, por fusão, a 1300°C.
- 2) A formação do ferrito de cálcio foi diferenciada segundo os dois tipos de minério, A e B.
- 3) No minério do tipo B a ganga é quartzo e a relação Al_2O_3/SiO_2 é baixa, 0,22. O ferrito de cálcio se forma e se dissolve a baixa temperatura (como no caso dos tabletes de produtos químicos) de tal maneira que uma grande quantidade de ferrito de cálcio acicular se desenvolve a 1200°C e forma uma matriz englobando as partículas residuais do minério. Assim, o minério fino do tipo B é considerado adequado para sinterização a baixa temperatura, como será visto adiante.
- 4) No minério do tipo A a relação Al_2O_3/SiO_2 é alta, 0,56. O ferrito de cálcio se forma apenas ao redor das partículas residuais de minério menores e permanece até temperaturas mais altas.

e concluiu-se que

- 1) *A formação de ferrito de cálcio acicular na sinterização a baixa temperatura é determinada pela composição da escória líquida -- expressa pelas relações CaO/SiO_2 e Al_2O_3/SiO_2 -- e pelo tempo de reação em temperatura inferior àquela na qual o ferrito de cálcio se dissolve e funde.*

O efeito das duas razões, CaO/SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, na formação do ferrito de cálcio foi estudado pela NSC, numa instalação piloto, com o seguinte resultado⁽¹²⁾:

$$\% \text{ CF} = 60,0 (\text{CaO/SiO}_2) + 45,6 (\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2) - 56,1 \quad (3.1)$$

2) O minério fino do tipo B é considerado adequado para sinterização a baixa temperatura, pois forma uma grande quantidade de ferrito de cálcio que se dissolve e funde a temperaturas relativamente baixa (e apresenta a quase totalidade de sua sílica na forma de partículas liberadas, de grande reatividade).

Refratariedade do minério rico. Minérios muito ricos, particularmente dos tipos B e C, com cristais grandes, compactos e pouco reativos, não são em geral indicados para formar partículas nucleantes, a não ser como corretivo no caso da sinterização de misturas contendo grandes quantidades de minério limonítico. Esses minérios, que contêm a sílica na forma de quartzo liberado são recomendáveis para uso como partículas aderentes na sinterização a baixa temperatura. Esse assunto será tratado no item que se segue.

3.3.3 Estrutura do sinter heterogêneo

A finalidade desse sub-item é mostrar como os vários tipos de minérios devem ser selecionados para compor a parte calcinada e fundida do sinter, tendo em vista a compatibilização dos mesmos para que se atinja os melhores resultados possíveis em termos de índices operacionais e principalmente de qualidade do sinter.

Para isto serão apresentadas duas misturas clássicas desenvolvidas pelos siderurgistas japoneses. Na primeira, o minério nucleante é do tipo B e o minério aderente do tipo A e A'. Na segunda, o minério nucleante é do tipo A e o aderente do tipo B.

A primeira mistura clássica (B/A) - A primeira mistura clássica (que privilegia partículas nucleantes de minérios do tipo B e partículas aderentes de minérios do tipo A') foi divulgada pela NSC em uma série de trabalhos, publicados a partir de 1979.

Ishikawa & Yoshimoto⁽¹⁴⁾ expôs em 1979 a teoria que subsidia essa mistura. Ela começa pela descrição do efeito do minério nucleante residual e da parte fundida na desintegração, Figura 3.5.

A seguir, a teoria descreve o comportamento de microaglomerados com núcleo de minério duro e de minério limonítico, como segue:

- 1) Misturas formadas por microaglomerados resistentes com núcleo de hematita dura e partículas de coque bem expostas apresentam elevada permeabilidade e promovem, por conseguinte, eficiente distribuição da temperatura no leito de sinterização. O resultado é que a estrutura do sinter produzido é composta por uma matriz de ferrito de cálcio fundido na qual se acamam núcleos de hematita dura residual parcialmente fundidos. Essa estrutura apresenta elevada resistência a desintegração.
- 2) Por outro lado, misturas formadas por microaglomerados com núcleo de limonita também apresentam condições satisfatórias para o desenvolvimento do processo de sinterização. No entanto, no sinter, o núcleo de limonita aparece destruído e quase totalmente fundido, originando a estrutura fraca, que apresenta baixa resistência a desintegração.

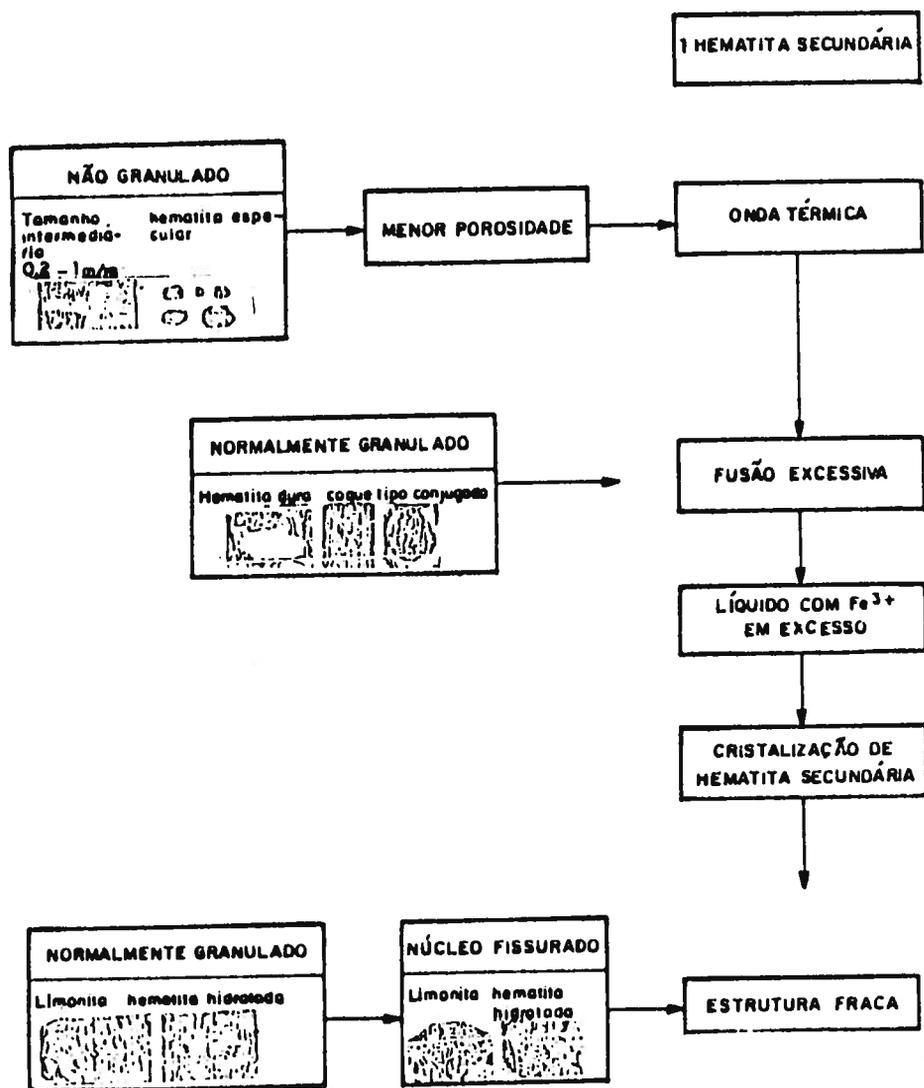


Figura 3.5 - Diagrama esquemático mostrando o efeito na susceptibilidade a desintegração da hematita secundária e da estrutura fraca, devida a destruição e fusão do núcleo de limonita⁽¹⁴⁾.

A teoria segue descrevendo o comportamento das partículas de coque, conforme elas estejam ou não expostas. É preciso ter em mente que uma das preocupações maiores nessa etapa do desenvolvimento da teoria se refere a obtenção de uma onda térmica satisfatória, através da queima adequada do combustível.

- 3) Quando as partículas de coque formam o núcleo dos microaglomerados e estão envolvidas por partículas finas de minério e fundentes, a combustão é retardada, diminuindo a eficiência térmica do processo e evitando a formação de um sinter com estrutura resistente e uniforme.
- 4) Por outro lado, quando as partículas de coque estão acamadas no material aderente, em torno do núcleo, ocorre a formação de grande quantidade de escória líquida, com elevado teor de Fe^{3+} . Durante o resfriamento, grande quantidade de hematita secundária é formada por cristalização, causando tensão interna residual na estrutura do sinter.

A teoria finaliza aplicando esses conceitos, ditos fundamentais, a prática industrial, como segue:

- *utilização de limonita finamente moída como material aderente;*
- *uso limitado de hematita especular;*
- *uso de uma certa quantidade de hematita dura como núcleo;*
- *aumento da sílica no material aderente para controlar a composição da escória líquida;*
- *adição de magnésia fina para controlar a composição da escória líquida;*
- *controle do Al_2O_3 e TiO_2 no material aderente abaixo de certo limite;*
- *colocação do coque numa faixa granulométrica apropriada (- 3,0 + 0,3 mm);*
- *adição dividida do coque;*
- *controle da onda térmica para evitar a formação de quantidade excessiva de escória líquida.*

A segunda mistura clássica (A/B) - A segunda mistura clássica (que privilegia partículas nucleantes de minérios do tipo A e partículas aderentes de minérios do tipo B) foi divulgada pela NSC em uma série de trabalhos, publicados a partir de 1983⁽¹²⁾. Os fundamentos dessa teoria podem ser resumidos como segue.

A microestrutura do sinter que apresenta alta redutibilidade, excelente resistência a desintegração e resistência mecânica superior deve ser a mostrada esquematicamente na Figura 3.6.

Essa é a estrutura que a NSC procura obter no momento. Sinter com essa microestrutura tem sido obtido, por períodos muito curtos, sob condições especiais de preparação de leitos de minério.

A micrografia desse sinter é mostrada na mesma figura. Foi confirmado que a sua redutibilidade é muito elevada, com RI de 80%, e que essa redutibilidade é obtida mantendo-se o SI e o RDI em níveis satisfatórios.

3.4 Controle da Parte Não Fundida do Sinter Heterogêneo

Foi visto que o sinter heterogêneo é composto de uma parte fundida e uma parte não fundida, representada pelo minério calcinado, resultante da submissão do minério original ao ciclo térmico, sem que haja fusão. Nesse item serão examinados a incidência do minério calcinado na constituição do sinter auto-fundente e principalmente o efeito da presença de minério calcinado residual no comportamento mecânico e metalúrgico do sinter. Incidentalmente, também será discutido o efeito dos diferentes tipos de minérios nucleantes na condução do

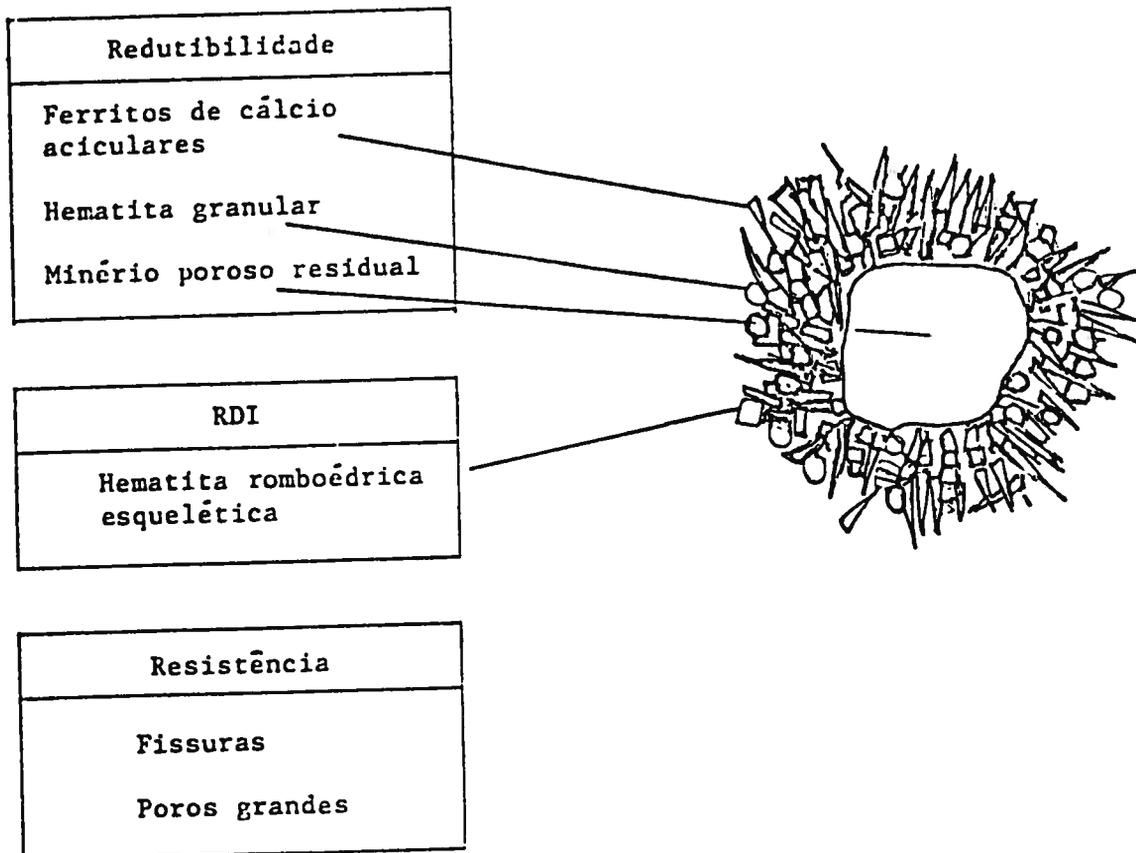


Figura 3.6 - Diagrama esquemático mostrando a microestrutura que o sinter deve possuir para apresentar alta redutibilidade e baixa susceptibilidade a desintegração⁽¹²⁾.

processo de sinterização. Toda essa discussão se baseará em dois experimentos, um realizado pela NSC⁽¹²⁾ e outro pela CVRD/UFMG⁽¹⁵⁾. Como se verá, esses dois experimentos foram realizados em condições diferentes e mais do que confirmarem um ao outro, eles se complementam.

Fração volumétrica do minério original residual ou não-fundido em sinteres heterogêneos.

Com a fabricação de sinteres de baixo teor de FeO, através da diminuição do aporte térmico, a quantidade de minério original residual cresceu. Em outras palavras, as partículas de minério grossas, ou seja, as partículas nucleantes, não fundem tão intensamente quanto nos sinteres homogêneos ou fundidos.

Em experiência industrial⁽¹²⁾, na qual foram fabricados sinteres com minério do tipo A como partículas nucleantes e do tipo B como minério aderente, verificou-se que a "fração volumétrica" do minério original residual (no caso, minério poroso) diminuiu com o aumento da T_{max} da onda térmica, como segue:

- a 1250°C, a "fração volumétrica" foi de 15%;
- a 1300°C, a "fração volumétrica" foi de 7,5%;
- a 1350°C, a "fração volumétrica" foi de 3,5%.

Por outro lado, sabe-se que "fração volumétrica" do minério original residual também depende da reatividade do minério. Goldring & Fray⁽⁶⁾ determinaram, em experimentos piloto nos quais se substituiu numa mistura base de 40% de um minério neutro, 30% de um minério aluminoso, 20% de um concentrado e 10% de uma magnetita, a cada vez, a totalidade do minério neutro, aluminoso ou concentrado por outro de sua categoria, que existe uma razoável correlação negativa entre a reatividade do minério face a reação de formação de ferrito e a "fração volumétrica" de minério original residual, Figura 3.7.

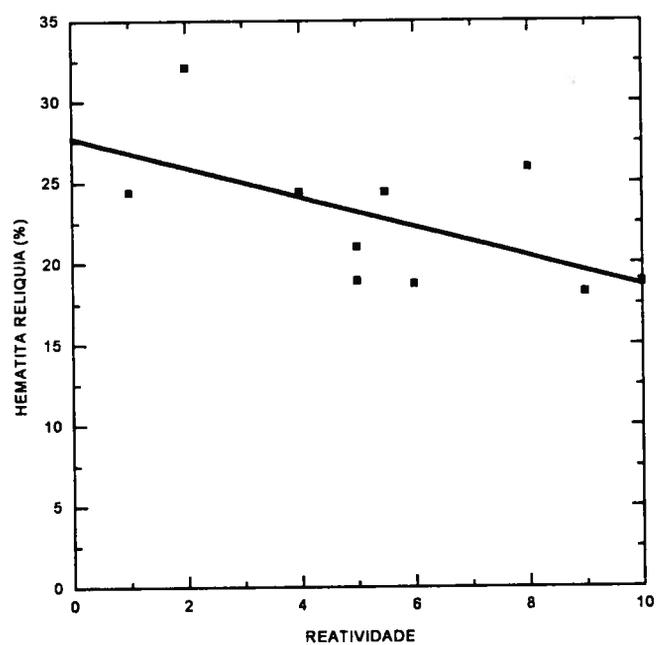


Figura 3.7 - Correlação entre a reatividade do minério face a reação de formação de ferrito e a "fração volumétrica" do minério original residual⁽⁶⁾.

Em geral, a "fração volumétrica" do minério original residual, em sinteres heterogêneos, pode chegar a 30-40%, quando a quantidade de minérios fusíveis, do tipo B, na mistura é elevada.

Comportamento do minério na calcinação. A calcinação do minério nucleante original e calcinado foi estudada por Kitamura et al.⁽¹⁶⁾, da Sumitomo Steel Corporation, que chegaram às seguintes conclusões:

- 1) O teor de água combinada se reflete diretamente na porosidade observada no minério pouco antes de sua fusão. Minério com teor de água combinada de 3,0% gerou 19,1% de poros a alta temperatura e minério com teor de água combinada de 8,2% gerou 32,0% de poros a alta temperatura.
- 2) A remoção da água combinada na calcinação para partículas de até 8 mm se dá em menos de 1 min. Desta maneira, não há como se preocupar com a cinética de remoção da água de hidratação no que tange ao tamanho das partículas do minério.

Esse primeiro resultado, quase que exploratório, foi seguido por estudos mais detalhados do efeito da calcinação na estrutura dos minérios.

Segundo Busby & Fray⁽¹⁷⁾ é possível identificar duas reações que afetam a estrutura de poros na calcinação:

- 1) a desidratação de minerais hidratados contidos no minério, que ocorre por volta de 300°C, e que aumenta a porosidade do minério;.
- 2) a sinterização (que ele impressionisticamente chama de "recozimento e recristalização da hematita"), que ocorre acima de 1200°C e que, segundo eles, tem efeito menos previsível

sobre a porosidade, podendo aumentá-la ou diminuí-la, dependendo da estrutura original da hematita.*

A essas se deve acrescentar um terceiro efeito, observado por Kitamura et al.⁽¹⁶⁾ e por Costa Pereira⁽¹⁸⁾, que é

3) a fissuração do minério durante a calcinação.

Bristow et al.⁽¹⁹⁾ e Costa Pereira⁽¹⁸⁾ estudaram mais aprofundadamente a modificação da estrutura de poros do minério na calcinação. E alteraram, pelo menos parcialmente, a primeira das conclusões iniciais. De fato, os resultados mostrados na TABELA III.12, indicam que:

1a) A porosidade original do minério é primordialmente função do teor de água combinada e, em função da eliminação desta (ou seja da calcinação a baixa temperatura), pouco se altera durante a calcinação. O que se altera é a estrutura de poros, havendo, em geral, a eliminação de poros extremamente finos ($< 0,1 \mu\text{m}$) em proveito do aparecimento de poros mais grossos ($>0,1 \mu\text{m}$). Assim, o teor de água combinada se reflete diretamente na porosidade observada no minério, tanto "in natura" quanto após a calcinação.

* Essa afirmativa é algo estranha, pois a rigor a sinterização é uma reação que sempre causa a diminuição do volume de poros pois ela é, na realidade, a reação de eliminação de poros. Acontece que a reação de sinterização pode ser acompanhada por outras reações de ajuste morfológico (como o crescimento de grão) e de ajuste constitucional (como a desidratação, a decomposição, a combustão, a solubilização, a formação de compostos e outras), que podem, particularmente no caso destas últimas, apresentar substanciais fenômenos de alteração volumétrica e por conseguinte, independente mas cumulativamente com a reação de sinterização, afetar a porosidade.

TABELA III.12 - EFEITO DA CALCINAÇÃO NA FISSURAÇÃO E ESTRUTURA DE POROS
DE MINÉRIOS DE FERRO^(18,19).

Minérios	Perda ao Fogo (%)	Volume de poros (mm ³ /g)		Diâmetro dos Poros (µm)							
				0,01-0,10		0,10-1,00		1,00-10,00		10,00-100,00	
		Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
Agua Claras	0,9	20	13	2	0	5	2	13	11	-	-
Hematítico	2,08	42	40	pouco	raro	maior	maior	maior	maior	pico	maior
Alegria	3,7	30	27	6	0	7	5	17	2	-	-
Hematítico/Goethítico	7,5	121	93	raro	raro	-	-	maior	maior	maior	maior
Goethítico	9,6	78	75	pico	raro	-	maior	-	maior	pico	pico
Robe River	9,9	25	28	11	2	9	11	15	5	-	-

1b) A presença da reação de sinterização e assemelhadas, como a de crescimento do grão, (ou seja, a submissão do minério à calcinação a alta temperatura), pode diminuir a porosidade do minério (e particularmente eliminar os poros muito finos, abaixo de $0,1 \mu\text{m}$), mas este é um efeito de segunda ordem, como é o da própria desidratação, no volume de poros, que, para todos os fins práticos pode ser considerado como se mantendo inalterado (ou como sofrendo apenas um pequeno decréscimo) na calcinação.

Bristow et al.⁽¹⁹⁾ também determinaram a cinética de desidratação de um minério goethítico, com 9,6% de água combinada e tamanho de partículas entre 2-4 mm, TABELA III.13, verificando que ele, a 800°C , se desidrata por completo em menos de 1 minuto, o que ratifica a segunda conclusão do trabalho da Kitamura et al.⁽¹⁶⁾.

Um último efeito da calcinação no minério, não mencionado pelos autores citados, seria

4) a oxidação/redução do minério⁽²⁰⁾.

Como se sabe, o minério de ferro contém ferro em dois estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} . A magnetita pura apresenta elevado teor de ferro ferroso, 31 p/o, e a hematita pura não contém esse ion, o teor de ferro ferroso sendo 0 p/o. Durante a calcinação, a baixas temperaturas, começando por volta de 600°C , mas tomando-se realmente importante a partir de 900°C , o ferro ferroso se oxida a ferro férrico, ou seja, a magnetita se oxida a hematita⁽²⁰⁾. Essa reação aumenta o peso do minério, pela incorporação do oxigênio, e também aumenta a sua resistência. Por outro lado, a partir de 1388°C , o ferro férrico se decompõe em ferro ferroso, ou seja, a hematita se decompõe em magnetita e oxigênio; reação essa que diminui o peso do minério e enfraquece a sua resistência⁽²⁰⁾. É possível então, para um minério real, cujo teor de FeO não é nulo, se oxidar, ou ter esse teor diminuído e, eventualmente, com o crescimento da temperatura, se decompor, ou seja voltar a ter esse teor aumentado. A cinética dessas reações,

TABELA III.13 - GRAU DE DESIDRATAÇÃO (%) DO MINÉRIO GOETHÍTICO⁽¹⁹⁾.

Temperatura(°C)	Tempo de Desidratação (min)				
	0,5	1	2	5	20
500	36	58	89	95	100
700	82	99	100	-	-
800	93	100	-	-	-

num minério real, com a presença de Fe^{2+} , com a textura de mineral útil variada e com o teor, mineralogia e distribuição da ganga também variados, além da possível variação na quantidade e distribuição dos poros, pode ser muito complexa e deve ser determinada empiricamente para cada caso, em função também das taxas de variação de temperatura envolvidas e, eventualmente, em função mesmo da variação da pressão e composição da atmosfera em que o minério esteja contido.

Bristow et al.⁽¹⁹⁾ estudaram a evolução da área superficial durante a calcinação de três minérios, um hematítico hidratado, outro hematítico/goethítico e outro goethítico, utilizando o método BET. Como se viu, durante a calcinação, o minério passa por sucessivas reações e fenômenos: desidratação, sinterização, crescimento de grão, fissuramento e oxidação/redução, mas mais marcadamente, pelas duas primeiras. Segundo os dados desses autores,

- 1) A desidratação, que ocorre a baixa temperatura, resulta no aumento da área superficial, Figura 3.8, e esse aumento é função da velocidade de aquecimento, Figura 3.9. Esse aumento de área pode ser substancial. Por exemplo, o minério goethítico, cuja superfície específica inicial é muito elevada, cerca de $25 \text{ m}^2/\text{g}$, pode, a 500°C , ter essa superfície aumentada até $87 \text{ m}^2/\text{g}$, ou seja, 3,5 vezes.
- 2) A reação de sinterização*, que ocorre a alta temperatura, resulta na diminuição da área superficial, Figura 3.10. Como se vê, o efeito da temperatura é muito acentuado, já que os

* Os autores mostram pouco domínio conceitual da evolução geométrica e, em consequência, da própria natureza das reações que podem ocorrer num material em estado sólido. Assim, por exemplo, escrevem repetidamente "coalescimento de poros" quando, aparentemente, querem se referir a sinterização. A ausência de um esquema terminológico e interpretativo adequado dos resultados apresentados em seu trabalho também podem ser atribuídos à deficiência conceitual acima aludida.

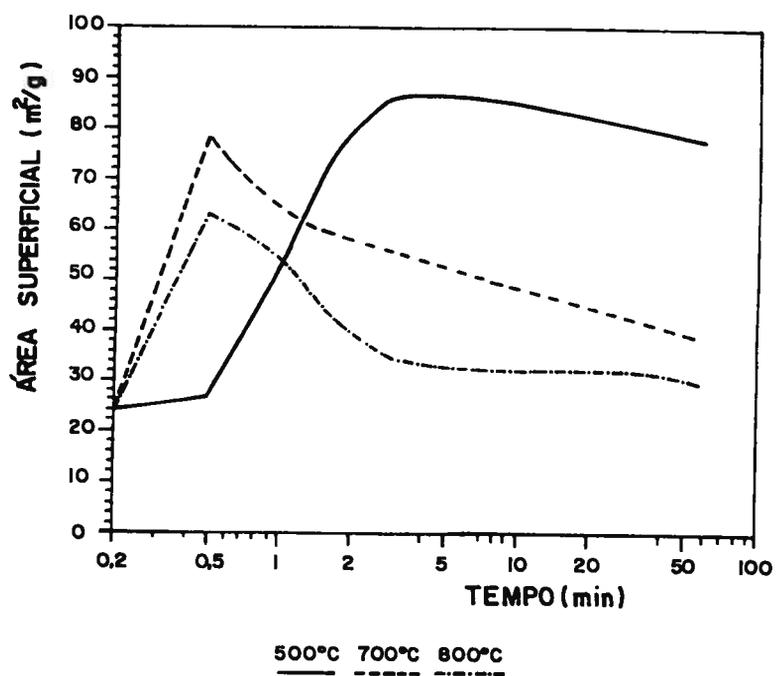


Figura 3.8 - Efeito da temperatura e do tempo na área superficial para o minério goethítico⁽¹⁹⁾.

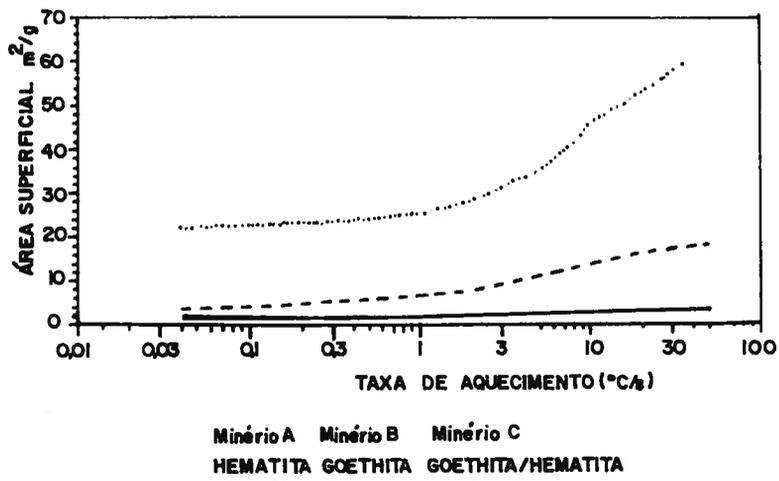


Figura 3.9 - Efeito da taxa de aquecimento na área superficial para os minérios hematíticos(A), hematítico/goethítico(C) e goethítico (B)⁽¹⁹⁾.

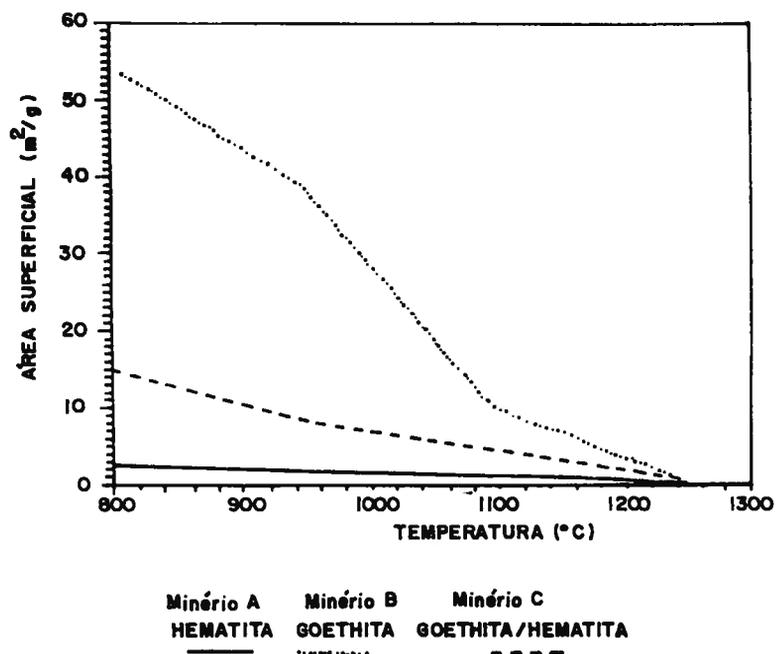


Figura 3.10 - Efeito da temperatura na área superficial, para uma taxa de 20°C/s e tempo de permanência de 60 segundos em minérios hematíticos(A), hematítico/goethítico(C) e goethítico (B)⁽¹⁹⁾.

três minérios estudados apresentaram, a 1250°C, após uma breve calcinação, áreas específicas sempre inferiores a 1 m²/g.

3) Na calcinação os dois fenômenos, desidratação e sinterização, ocorrem sequencialmente.

Se a calcinação for realizada a temperaturas baixas, entre 500 e 800°C, enquanto a reação de desidratação estiver ocorrendo, a área superficial crescerá, e, quando essa reação cessar, após um tempo relativamente curto, da ordem de 0,5 a 5 min, conforme a temperatura, a sinterização, cuja cinética a essas temperaturas é muito mais lenta, passará a ter a sua atuação claramente manifestada, inclusive por estar agora ocorrendo sozinha, diminuindo lentamente a área superficial, Figura 3.8.

Por outro lado, se a calcinação for realizada a temperaturas elevadas, particularmente acima de 1250°C, mesmo em tempos muito curtos, da ordem de 1 min, ela ensejará uma elevada redução da área superficial, para valores sempre inferiores a 1 m²/g, redução essa que será tanto mais elevada quanto maior for a hidratação do minério. É óbvio que, nestas circunstâncias, o efeito de aumento de área, devido à desidratação, é completamente obscurecido pelo mais acentuado efeito de diminuição da área, devido à sinterização.

Infelizmente, nesses estudos, Bristow et al.⁽¹⁹⁾ se limitaram à medida da superfície específica e não realizaram medidas simultâneas do volume de poros, como eles realizaram nos estudos relativos à redução dos minérios "in natura" e calcinados, descritos na seção subsequente. Essa falta de caracterização do comportamento da porosidade nas reações de desidratação e sinterização dificulta em muito a compreensão de seus resultados, como se verá no decorrer da discussão que deles se faz nesta dissertação.

Redutibilidade dos minérios antes e após a calcinação. A redutibilidade de minérios "in natura" e calcinados, que é, do ponto de vista teórico, o principal assunto deste trabalho, já foi objeto de alguns estudos anteriores. Inicialmente, destacam-se dois resultados de origem japonesa relativos à redutibilidade de minérios "in natura":

- 1) Kitamura et al.⁽¹⁶⁾, da Sumitomo Steel Corporation, determinaram que a redutibilidade dos minérios "in natura", medida em partículas na faixa 5 - 7 mm, com o teor de água combinada, na faixa 0 - 8,2%. Verificaram que a redutibilidade aumenta rapidamente com o teor de água combinada, até se atingir o valor da ordem de 4%, a partir do qual a redutibilidade aparentemente se estaciona, Figura 3.11.
- 2) Por outro lado, Ishikawa et al.⁽¹²⁾, da Nippon Steel Corporation, determinaram, em estudo repetidamente reproduzido na literatura, que existe uma boa correlação linear entre o grau de redução JIS para diferentes tipos de minérios e o volume de poros do minério calcinado, medido em porosímetro, na faixa 0 - 0,09 cm³/g, Figura 3.12, havendo ainda a implicação, não explícita, de que os minérios dos Grupos A, B e C seriam crescentemente hidratados.

A tendência seria interpretar esses dois resultados como indicativos de que a reação de desidratação de minérios crescentemente hidratados criava poros e que esses poros aumentavam a redutibilidade do minério.

Estudos posteriores, de origem anglo-saxônica, mostraram que o problema tem muitas outras facetas. De fato,

- 1) Goldring & Fray⁽⁶⁾ obtiveram resultados que mostram que a redutibilidade dos minérios

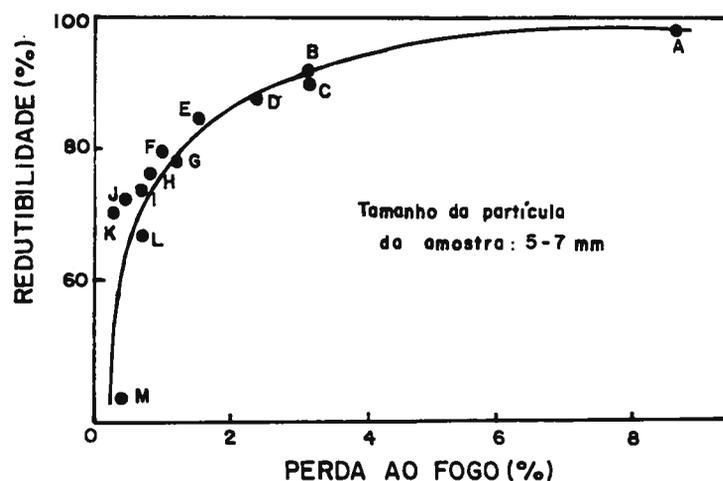


Figura 3.11 - Variação do índice de redutibilidade com a perda ao fogo para vários minérios "in natura" estudados por Kitamura et al.⁽¹⁶⁾, da Sumitomo Steel Corporation.

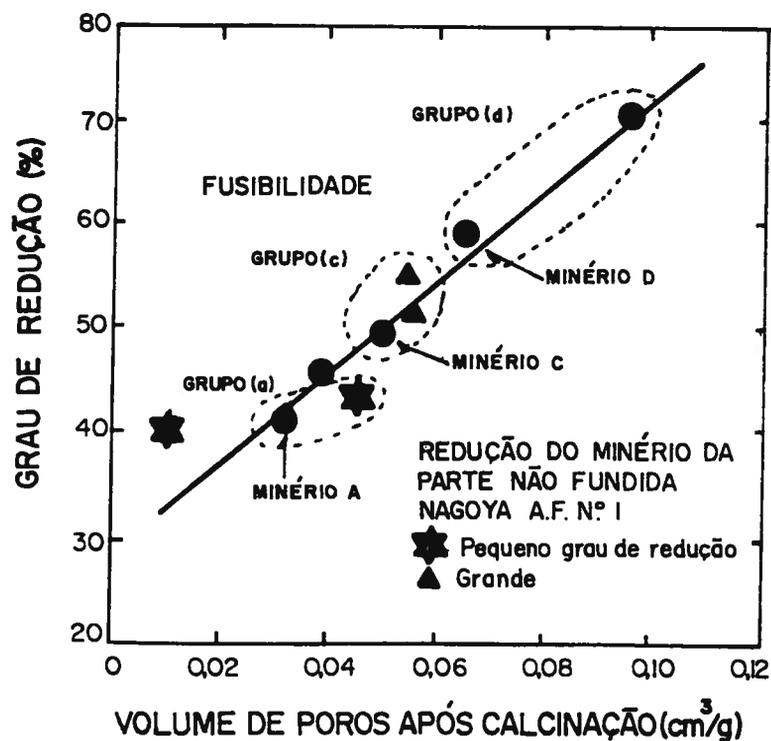


Figura 3.12 - Relação entre o grau de redução JIS e o volume de poros após a calcinação estudado por Ishikawa et al.⁽¹²⁾.

"in natura", medida em partículas 0,71 - 1 mm, se relaciona com a perda ao fogo, na faixa 0 - 10,6%, de maneira muito parecida com os resultados de Kitamura et al.⁽¹⁶⁾, da Sumitomo, Figura 3.13 (a).

2) No entanto, os resultados de Goldring & Fray⁽⁶⁾ relativos a redutibilidade de minérios calcinados, ainda medidos em partículas 0,71 - 1 mm, se relacionam com a perda ao fogo do minério "in natura" de maneira muito diversa da relação apresentada na Figura 3.13(a), mostrando que a redutibilidade aumenta para alguns tipos de minério e diminui para outros após a calcinação, Figura 3.13(b). Goldring & Fray⁽⁶⁾, no entanto, não estudaram a geometria dos poros (e outros fatores estruturais) no minério antes e após a redução, de maneira a racionalizar seus resultados.

3) Este trabalho foi realizado por Bristow et al.⁽¹⁹⁾, que estudaram a redutibilidade, medida em partículas de 2 - 4 mm, à 900°C, de minérios com diferentes teores de perda ao fogo (2,08% para um minério hematítico (A), 7,5% para um hematítico/goethítico (C) e 9,59% para um minério goethítico (B) e acompanharam esse estudo com a determinação da geometria dos poros no minério "in natura", após a calcinação a 1300°C e durante e após a redução, tanto do minério "in natura" quanto calcinado. No que se refere a redutibilidade obtiveram dados que mostram que

a) a redutibilidade dos minérios "in natura, à 900°C, cresce com a perda ao fogo, Figura 3.14(a), repetindo, de uma maneira aceitavelmente conformável, o padrão encontrado anteriormente por Kitamura et al.⁽¹⁶⁾ e Goldring & Fray⁽⁶⁾ Figuras 3.11 e 3.13(a).

b) a redutibilidade dos minérios "in natura, à 900°C, variam inversamente com a porosidade do minério calcinado, Figura 3.15, repetindo, também de uma maneira aceitavelmente

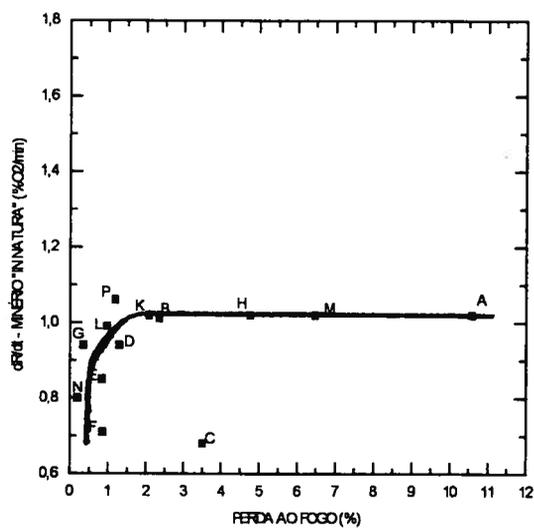


Figura 3.13 (a) - Variação do índice de redutibilidade com a perda ao fogo para vários minérios "in natura" estudados por Goldring & Fray⁽⁶⁾.

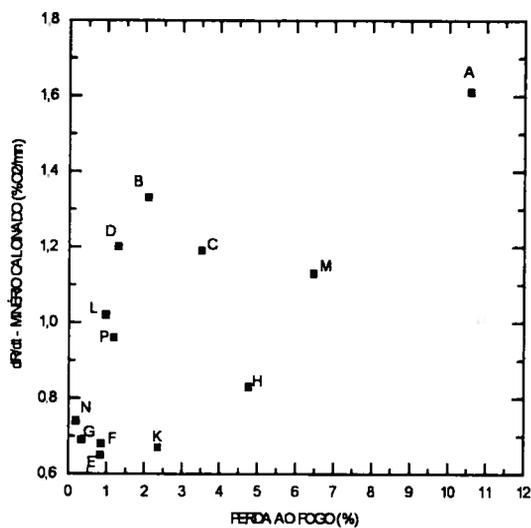


Figura 3.13 (b) - Variação do índice de redutibilidade dos minérios calcinados com a perda ao fogo estudados por Goldring & Fray⁽⁶⁾.

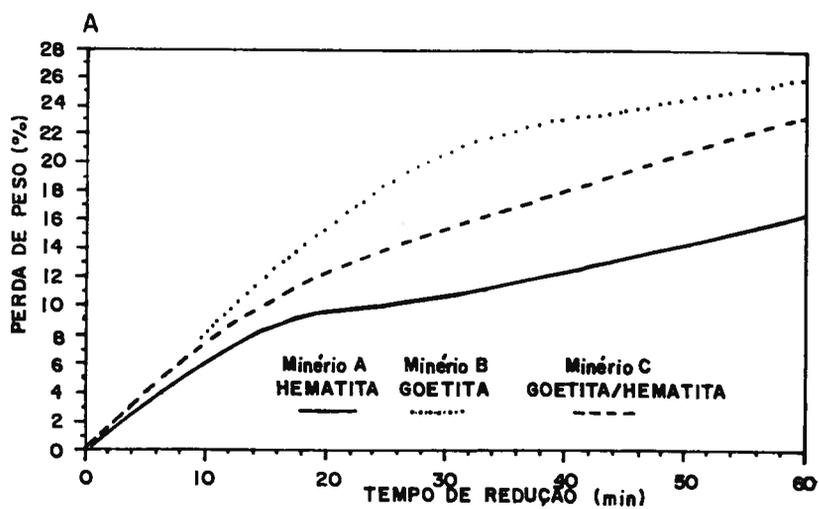


Figura 3.14 (a) - Comportamento dos minérios dos minérios hematíticos (A), hematítico/goethítico (C) e goethítico (B) "in natura" durante a redução a 900°C⁽¹⁹⁾.

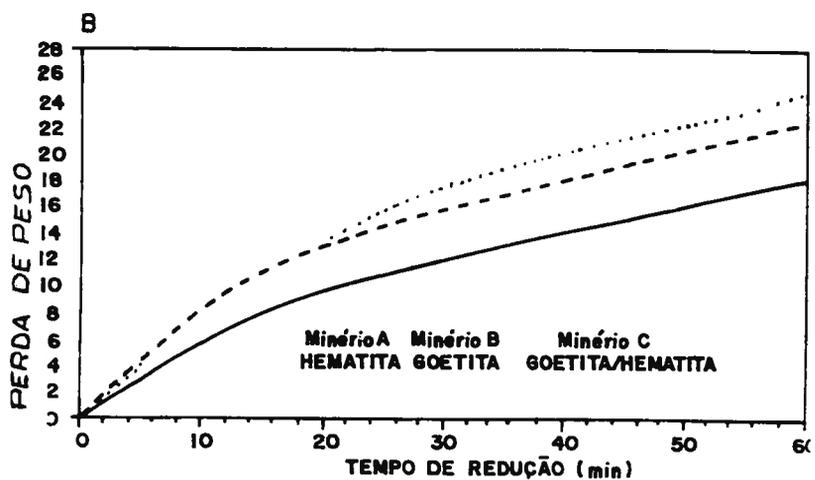


Figura 3.14 (b) - Comportamento dos minérios dos minérios hematíticos (A), hematítico/goethítico (C) e goethítico (B) "in natura" durante a redução a 900°C⁽¹⁹⁾.

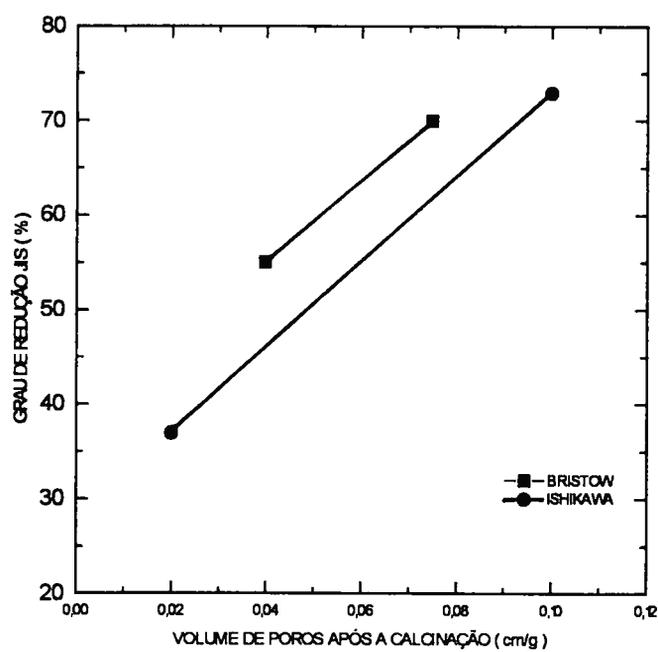


Figura 3.15 - Relação entre o grau de redução JIS e o volume de poros após a calcinação estudado por Bristow et al.⁽¹⁹⁾ e por Ishikawa et al.⁽¹²⁾.

conformável, o padrão encontrado anteriormente por Ishikawa et al.⁽¹²⁾, Figura 3.12.

c) a redutibilidade dos minérios calcinados, à 900°C, diminui para os dois minérios com elevada perda ao fogo e aumenta para o minério com menor perda ao fogo, quando comparada com a redutibilidade dos minérios "in natura", Figura 3.14(b). Esse resultado é difícil de ser confrontado com o de Goldring & Fray⁽⁶⁾, mas, de qualquer maneira não o contradiz, na medida que alguns minérios têm a sua redutibilidade aumentada e outros diminuída. O problema está em dimensionar a magnitude destas variações, o que se torna bem mais difícil, diante do fato dos autores exprimirem a redutibilidade em perda percentual de peso e não em grau de redução, como é habitual.

A esse respeito Bristow et al.⁽¹⁹⁾ afirmam que:

a) "Houve pouca modificação no comportamento na redução após a calcinação, com todos os minérios experimentando uma pequena perda de redutibilidade". Essa afirmativa não é estritamente verdadeira, como mostram os dados da Figura 3.14(b), embora grosso modo sim.

No que se refere a evolução da geometria dos poros, na calcinação e na redução a 900°C do minério "in natura" e calcinado, Bristow et al.⁽¹⁹⁾ obtiveram dados que substanciam os fatos e conclusões abaixo descritos.

1) A porosidade (volume dos poros) dos minérios "in natura" cresce grosso modo, mas não monotonicamente, com a perda ao fogo, os minérios mais hidratados sendo os mais porosos e os menos hidratados os menos porosos.

Na realidade, Bristow et al.⁽¹⁹⁾ comentam literalmente como segue:

- a) "Os volumes de poro intrudados totais (TIV) medidos para os minérios "in natura" confirmam os resultados encontrados por outros pesquisadores de que os minérios goethíticos são geralmente mais porosos que as hematitas. O minério C, hematítico/goethítico, em particular, tem porosidade muito elevada".
- b) "Os resultados dos diâmetros médios dos poros, baseado no diâmetro médio calculado a partir dos volumes intrudados parciais, mostram grande diferença entre os minérios. A distribuição de poros para os três minérios ... [foi a que se segue].
- "O minérios A contém muito pouca porosidade abaixo de $0,1 \mu\text{m}$, a maioria dos poros está associada a poros entre $0,1$ a $8 \mu\text{m}$ ".
 - "O grande diâmetro médio dos poros do minério C foi devido aos poros entre 10 e $100 \mu\text{m}$, que compreendem a grosso da porosidade medida",
 - "O pequeno diâmetro médio do minério B foi devido a uma apreciável porosidade associada a poros em torno de $0,01 \mu\text{m}$ ",
- 2) As Figuras 3.16, 3.19 e 3.22 (a) e (b) mostram a chamada trajetória da área superficial na redução do minério "in natura" e calcinado, obtida pela medida da área específica e do volume de poros ao longo da redução, para os três minérios estudados, respectivamente, sendo que para o minério goethítico os dados são apresentados em duas escalas. Elas também mostram a chamada pseudo-trajetória da área superficial na calcinação do minério "in natura", obtida pela medida da área específica e do volume de poros no início e ao final mas não ao longo da calcinação.

Como já foi visto, na calcinação dos três minérios, a **área superficial, independentemente do seu valor inicial, decresce a valores muito baixos, $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$, sem que haja alteração no volume.** Bristow et al.⁽¹⁹⁾ assinalam esse fato com as seguintes observações:

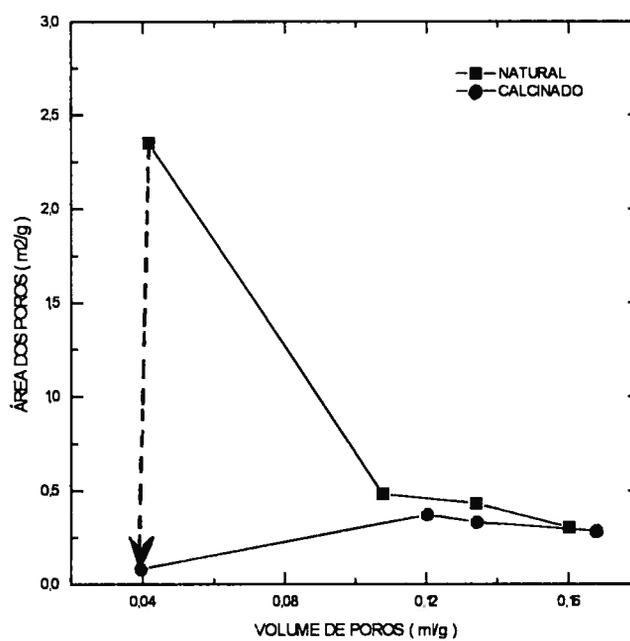


Figura 3.16 - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico (A), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

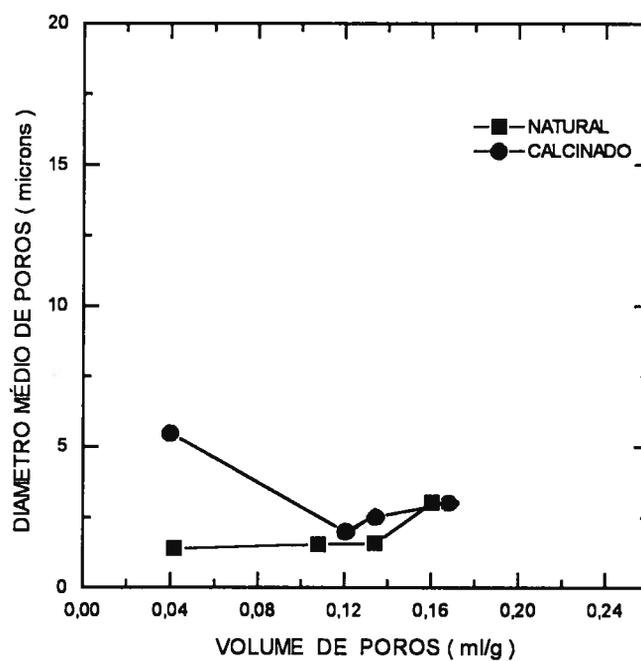


Figura 3.17 - Representação do diâmetro médio dos poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico (A), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

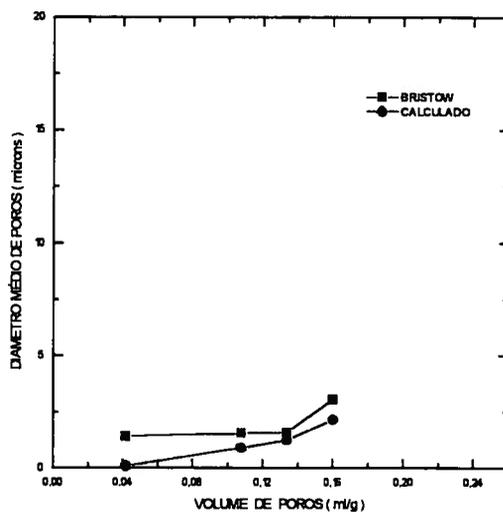


Figura 3.18 (a) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico (A) "in natura" feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

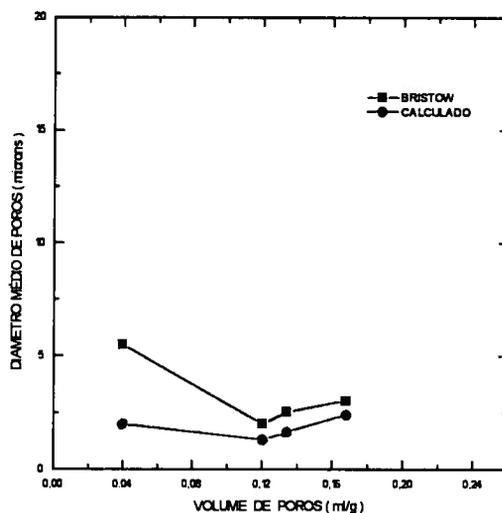


Figura 3.18 (b) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico (A) calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

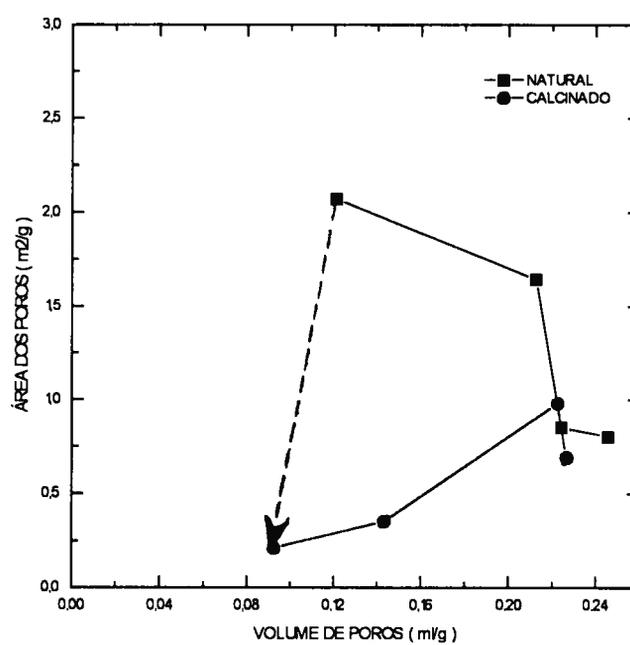


Figura 3.19 - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico/goethítico (C), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

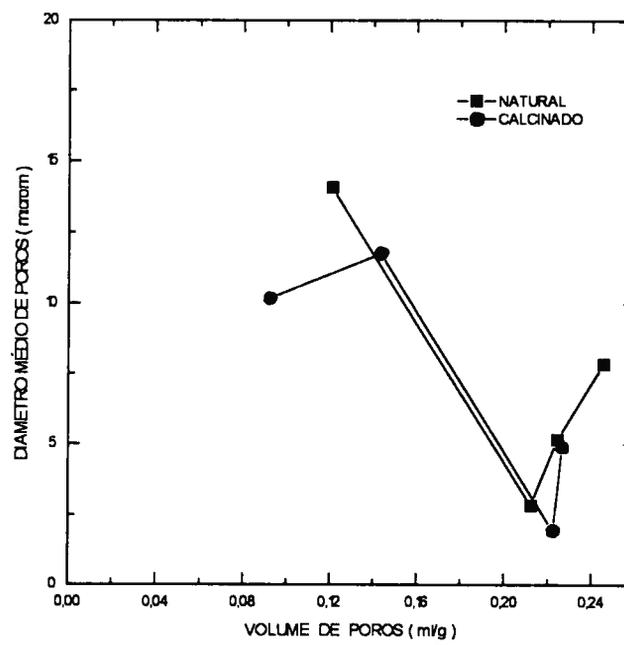


Figura 3.20 - Representação do diâmetro médio dos poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico/goethítico (C), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

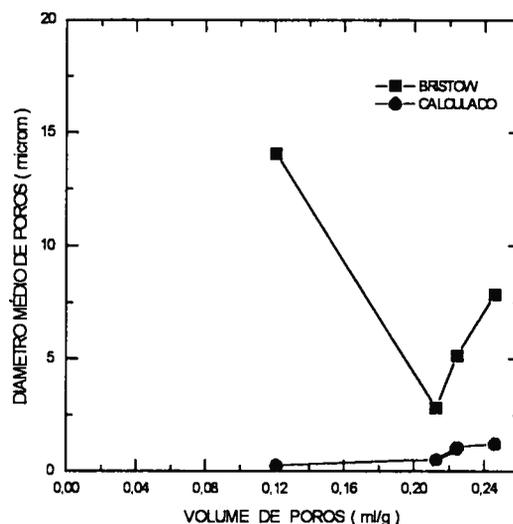


Figura 3.21 (a) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico/goethítico (C), "in natura" feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

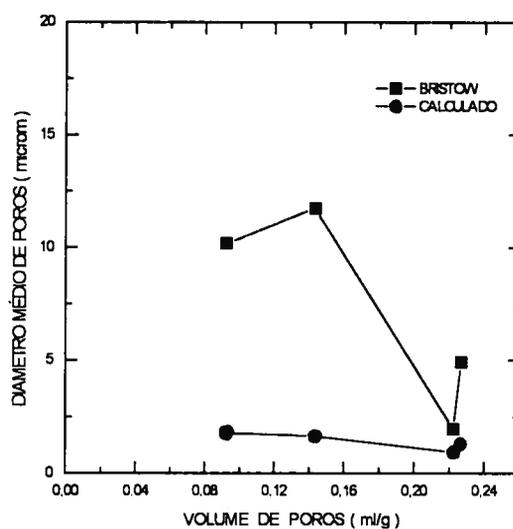


Figura 3.21 (b) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério hematítico/goethítico (C), calcinado feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

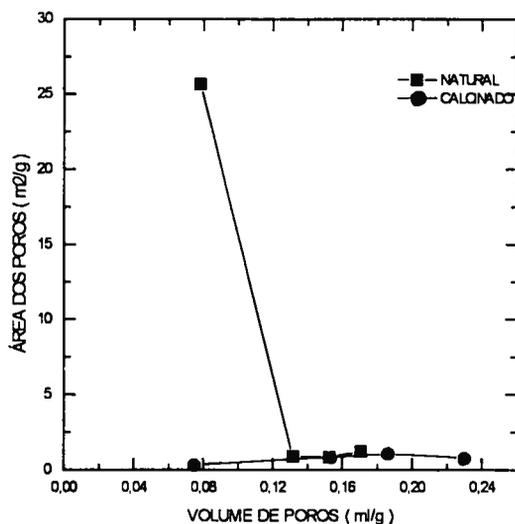


Figura 3.22 (a) - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério goethítico (B), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾, com escala das ordenadas ampliada.

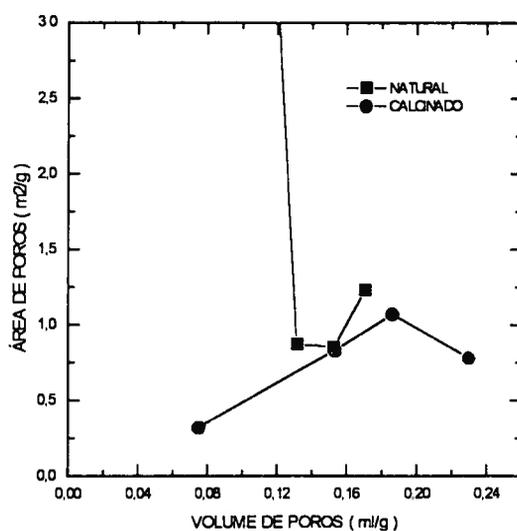


Figura 3.22 (b) - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério goethítico (B), "in natura" e calcinado feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾, com escala das ordenadas reduzida.

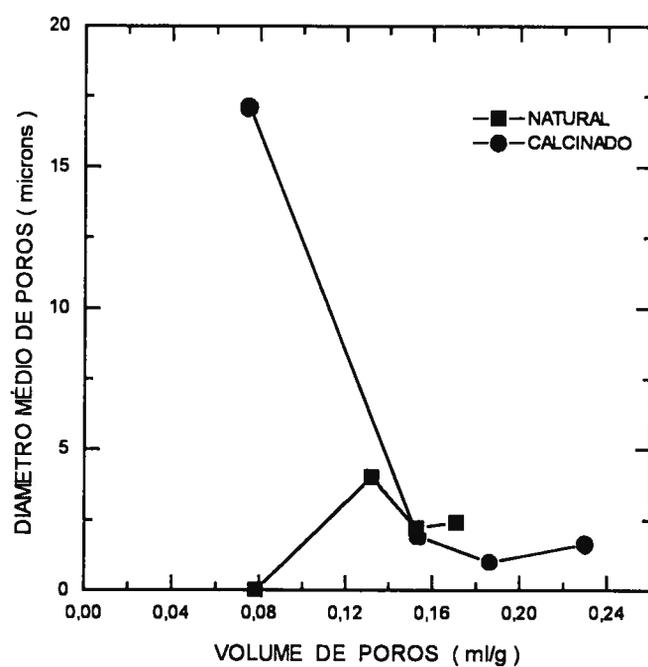


Figura 3.23 - Representação do diâmetro médio dos poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério goethítico (B), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

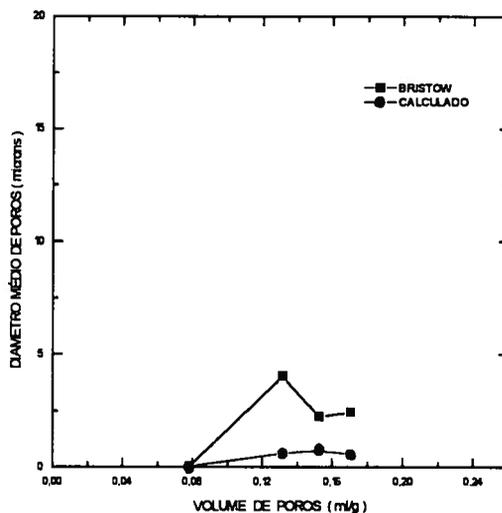


Figura 3.24 (a) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério goethítico (B), "in natura" feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

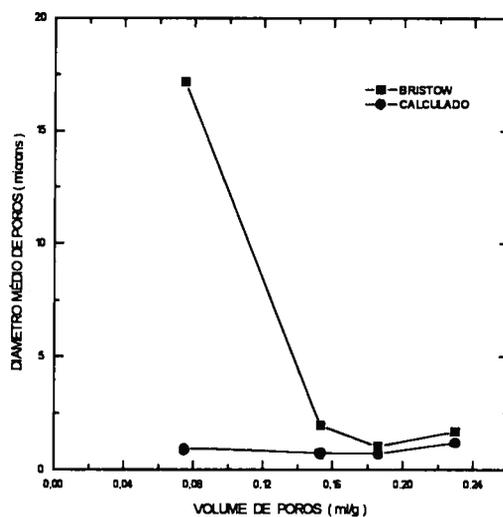


Figura 3.24 (b) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 900°C do minério goethítico(B), calcinado feita a partir de dados de Bristow et al⁽²¹⁾.

a) "Em todos os casos, [na calcinação entre as temperaturas entre 800 e 1250°C] as áreas superficiais decresceram e à 1250°C todos minérios tiveram baixo valores, < 1m²/g."

Essa afirmativa é verdadeira e bastante significativa como se viu.

b) "Os minérios A e B experimentaram uma pequena redução na porosidade total, enquanto que o minério C sofreu uma substancial diminuição na porosidade". Essa afirmativa, que não é verdadeira, só pode ser feita porque os autores não se deram ao trabalho de apresentar os dados numa perspectiva global como está aqui sendo feito.

As Figuras 3.17, 3.20 e 3.23 mostram a evolução do diâmetro médio de poros d na redução do minério "in natura" e calcinado, obtida por medidas de distribuição de tamanho de poros feitas num porosímetro de mercúrio, para os três minérios estudados, respectivamente.

Uma grandeza correlata, a interseção linear média $\bar{\lambda}$, pode ser obtida da trajetória da área superficial, através da seguinte relação

$$\bar{\lambda} = 4 \frac{S}{V} \quad (3.2)$$

na qual V é o volume do poro e S a sua área superficial. Esse parâmetro, que para uma esfera é 2/3 do seu diâmetro, foi colocado nos gráficos das Figuras 3.18 (a) e (b), 3.21 (a) e (b) e 3.24 (a) e (b), conjuntamente com os respectivos valores do diâmetro médio d , para se ter uma avaliação da consistência dos dados de volume, área superficial e diâmetro dos poros relatados por Bristow et al.⁽¹⁹⁾.

Os dois gráficos das Figuras 3.18 (a) e (b), 3.21 (a) e (b) e 3.24 (a) e (b) podem ser chamados de trajetória do diâmetro médio d dos poros e trajetória da interseção linear média

$\bar{\lambda}$ dos poros na redução dos minérios "in natura" e calcinado, respectivamente.

Bristow et al.⁽¹⁹⁾ apresentam os seguintes comentários sobre o diâmetro médio dos minérios "in natura" e calcinado a 1300°C:

a) "[Não houve variação significativa no diâmetro médio do minério A porque] teve-se pequena variação na estrutura de poro desse minério após a calcinação, com exceção de uma pequena perda de poros abaixo de 0,1 μm .

"A diminuição do diâmetro médio do minério C foi devido a grande diminuição no TIV (volume intrudado total), implicando que houve uma redução do volume da partícula do minério na calcinação. Esse comportamento é consistente com o que se observa na sinterização convencional de materiais cerâmicos, na qual se verifica apreciável diminuição de porosidade e volume".

"O minério B, que desidratado a baixa temperatura passou a ser uma hematita porosa, experimentou uma diminuição de três vezes no diâmetro dos poros. Isto aconteceu devido ao desaparecimento da microporosidade associada a poros pequenos em torno de 0,01 μm e a um aumento da porosidade devida a formação de poros na faixa de 0,1 a 1 μm ".

A observação a respeito do minério hematítico (A) parece normal e correta, aparentemente concordando com observação de Costa Pereira⁽¹⁸⁾, relativa à desidratação de minério anidro. A relativa ao minério hematítico/goethítico parece atribuir maior importância ao fato desse minério contrair do que, na visão desse trabalho, deve ser dada, como comentado acima. A relativa ao minério goethítico também parece normal e coerente com todos os dados disponíveis na literatura.

As Figuras 3.16, 3.19 e 3.22 (a) e (b) mostram que, na redução dos três minérios "in natura"

a 900°C, a área superficial passa por uma trajetória tal que

- ela decresce acentuadamente, até atingir; ao final de 60 min de redução, valores cerca de 3,8 vezes superiores aos obtidos quando da calcinação desses minérios a 1300°C,
- enquanto o volume cresce grosso modo de um fator variando de 3,5 a 2, ou seja, de ordem de grandeza próxima à razão das áreas do minério "in natura" reduzido e calcinado.

O significado do fator de 3,8 para a relação das áreas não foi objeto de maiores reflexões, podendo ser apenas uma mera coincidência.

Bristow et al.⁽¹⁹⁾ assinalam esse fato com as seguintes observações:

- a) "Todos os minérios naturais mostraram uma diminuição na área superficial com o aumento do tempo de redução."
- b) "Todos os minérios mostraram um aumento da porosidade com o aumento do tempo de redução."

Essas observações estão de acordo com as trajetórias da área superficial na redução dos minérios "in natura", Figuras 3.16, 3.19 e 3.22 (a) e (b).

As Figuras 3.17, 3.20 e 3.21, mostram a trajetória do diâmetro médio d dos poros e da interseção linear média λ na redução do minério "in natura". Bristow et al.⁽¹⁹⁾ apresentam os seguintes comentários sobre o diâmetro médio:

- a) "A 60 min existe clara evidência de um aumento do diâmetro médio dos poros [para os três minérios]".
- b) O comportamento do minério hematítico/goethítico (C) foi, por um lado, contrastado com

os dos minérios hematítico e goethítico (A e B), e, por outro, assemelhado com o do minério hematítico (A), como segue

- "A sinterização [coalescência dos poros] é claramente mostrada para os minérios A e B [eles escrevem B e C, mas deve ser um engano], com o desaparecimento dos poros menores que $0,1 \mu\text{m}$.
- "O minério C mostrou um padrão de redução similar mas mais complexo do que o do minério A. Isto não surpreende devido a alta quantidade de hematita no minério C. Após 15 min de redução, forma-se substancial volume de poros menores que $1 \mu\text{m}$. À medida que o tempo de redução aumentou, os poros mais finos se deslocaram para diâmetros maiores, por volta de $1,5 \mu\text{m}$, que eram similares em tamanho aos poros da hematita pura (minério A)".

A primeira afirmativa parece ser verdadeira, se considerada estritamente para 60 min de redução, mas ignora a diminuição do tamanho médio dos poros para 30 min de redução nos minérios B e C. Os autores preferem tomar como evidência da sinterização a complexa análise das distribuições de tamanho do poro (e talvez ainda o tamanho médio dos poros, mais suscetível a apresentar maiores erros de determinação e cálculo e certamente de interpretação mais difícil) e não a trajetória da área superficial. Segundo essa, o fenômeno de sinterização incide claramente na redução dos três minérios "in natura", como mostrado no parágrafo seguinte.

A segunda afirmativa é fatorialmente correta mas interpretivamente confusa. Como mostra a trajetória da área superficial na redução dos três minérios "in natura" a área diminui para valores comensuráveis com os do minérios calcinados. Isto deve significar que, para os três minérios, os aumentos de área devido a desidratação (que não é aparentemente acompanhada de aumento de porosidade) mais a devido a redução (que é aparentemente acompanhada de aumento de porosidade), e que podem ser muito elevadas, são quase que

totalmente compensados pela redução na área superficial devido à sinterização (que não é aparentemente acompanhada de aumento de porosidade).

As Figuras 3.16, 3.19 e 3.22 (a) e (b) também mostram que, na redução a 900°C dos três minérios calcinados, a área superficial passa por uma trajetória tal que

- ela cresce até atingir; ao final de 60 min de redução, valores cerca de 3,8 vezes superiores aos desses minérios calcinados a 1300°C;
- enquanto o volume cresce grosso modo de um fator variando de 3,5 a 2, ou seja, valores de área superficial e volume de poros idênticos aos que se atingem quando se reduz o minério "in natura".

Bristow et al.⁽¹⁹⁾ fazem a respeito desse fato as seguintes observações:

- a) "Não foi observado aumento na área superficial durante a redução para os minérios calcinados."
- b) "Após a redução a 900°C os minérios calcinados apresentaram o mesmo comportamento que os minérios "in natura", ou seja, mostraram um aumento da porosidade com o aumento do tempo de redução."

A primeira dessas observações é claramente incorreta, como mostram as trajetórias da área superficial na redução dos minérios calcinados, Figuras 3.16, 3.19 e 3.22 (a) e (b). A segunda é evidentemente correta. É fácil perceber a origem do engano dos autores. Para que as duas trajetórias na redução, a do minério "in natura" e a do minério calcinado, se aproximem num ponto de área superficial intermediária entre a do minério "in natura", que é elevada, e a do minério calcinado, que é bem baixa, é necessário que na trajetória na redução do minério "in natura" a área decresça e na trajetória na redução do minério calcinado a área cresça.

As Figuras 3.17, 3.20 e 3.21, mostram a trajetória do diâmetro médio d dos poros e da interseção linear média λ na redução do minério calcinado. Bristow et al.⁽¹⁹⁾ apresentam os seguintes comentários sobre a evolução do diâmetro médio nesse processo:

- a) "As tendências no diâmetro médio variam com os minérios".
- b) Assim, o comportamento do minério hematítico (A) foi contrastado com os dos minérios hematítico/ goethítico e goethítico (C e B), como segue
 - "O minério A apresentou um crescimento contínuo no diâmetro médio dos poros".
 - "O minério B e C apresentam um mínimo em 30 min de redução seguido de um aumento. Este menor valor foi devido ao fato dos poros formados durante os estádios iniciais da redução apresentarem diâmetros menores que os valores medianos. Subsequentemente sinterização [coalescência dos poros] aumentou o tamanho dos poros mais finos."
- c) A comparação dos dados de redução a 900°C com a evolução da geometria dos poros durante a redução mostrou que:
 - "Os minérios A e C calcinados apresentaram apenas uma pequena alteração na estrutura dos dos poros durante a redução."
 - "O minério calcinado B apresentou a maior alteração, não apenas porque nele houve um apreciável aumento na porosidade total mas ainda porque nele a maior parte desta porosidade estava associada a poros grandes."

Sobre a primeira afirmativa não há o que comentar. A segunda é, no mínimo, incompleta, pois a geometrias dos poros varia devido a três reações (desidratação, redução e sinterização) e não apenas duas, mas principalmente denota mais uma vez a confusão conceitual quanto a natureza, presença e efeitos de reações em estado sólido, aludida na nota de pé-de-página da página 80.

A segunda afirmativa é fatorialmente correta mas interpretivamente confusa. Como mostra a trajetória da área superficial na redução dos três minérios "in natura" a área diminui para valores comensuráveis com os do minérios calcinados. Isto deve significar que, para os três minérios, os aumentos de área devido a desidratação (que não é aparentemente acompanhada de aumento de porosidade) mais a devido a redução (que é aparentemente acompanhada de aumento de porosidade), e que podem ser muito elevadas, são quase que totalmente compensados pela redução na área superficial devido à sinterização (que não é aparentemente acompanhada de aumento de porosidade).

Para se entender as relações entre a geometria dos poros e a redutibilidade, é importante ter presente as conclusões de Bristow et al.⁽¹⁹⁾ a respeito destas relações. Segundo estes autores:

"A investigação realizada demonstrou a importância da distribuição de tamanho de poro na determinação final da redutibilidade.

- 1) *A porosidade [ou seja, o volume de poro] não é por si só uma medida suficiente para definir o comportamento do minério na redução.*
- 2) *A porosidade [ou seja, o volume de poros] disponível tem que estar associada a poros com o diâmetro adequado para que haja o livre escoamento dos gases, basicamente poros com diâmetro superior a 0,01 μm . No entanto, acima de um certo tamanho, da ordem de 1 a 5 μm , existe um decréscimo na redução à medida que a área superficial dos poros por unidade de volume diminui".*

Assim, na redução a 900°C, em virtude da presença da sinterização, os poros finos, tanto existentes no minério original quanto induzidos pela desidratação ou ainda pela própria redução, são eliminados, restando ao final do processo, para cada minério, uma quantidade e

distribuição semelhantes de poros na faixa adequada para a redução, ou seja, entre 0,01 e 1-5 μm . Daí a igualdade da redutibilidade dos minérios "in natura" e calcinado. A discussão desse assunto será retomado após a apresentação, que se segue, dos resultados da redução a 550°C dos minérios "in natura" e calcinados.

Redutibilidade (a 550°C) dos minérios antes e após a calcinação. Bristow et al.⁽¹⁹⁾ também realizaram um estudo sobre a redutibilidade a 550°C de minérios "in natura" e calcinados, semelhante ao realizado a 900°C. A redutibilidade a 550°C é relevante para se determinar a susceptibilidade à desintegração do minério, ou seja, o seu RDI. Adotando-se um esquema de apresentação dos resultados desse estudo paralelo àquele utilizado para a redutibilidade a 900 °C, pode-se dizer que, no que se refere a redutibilidade a 550°C, Bristow et al.⁽¹⁹⁾ obtiveram dados que substanciam as conclusões abaixo.

- 1) A redutibilidade dos minérios "in natura, à 550°C, não mostra uma relação simples com a perda ao fogo, Figura 3.25 (a). O minério hematítico A e o minério hematítico/goethítico C apresentaram redutibilidade semelhante e bem superior a do minério goethítico B.
- 2) A redutibilidade dos minérios calcinados à 550°C, Figura 3.25 (b), diminui acentuadamente para os dois minérios hematíticos (A e C) e muito pouco para o minério goethítico (B), fazendo com que esse minério se torne mais redutível que os dois outros.

A esse respeito Bristow et al.⁽¹⁹⁾ afirmam que:

- a) "Comparação em valores absolutos mostra que goethita experimentou apenas uma perda marginal de redutibilidade na calcinação, enquanto que os minérios A e C sofreram uma queda de 50% por cento em termo da perda de peso corrigida em decorrência da calcinação prévia a redução".

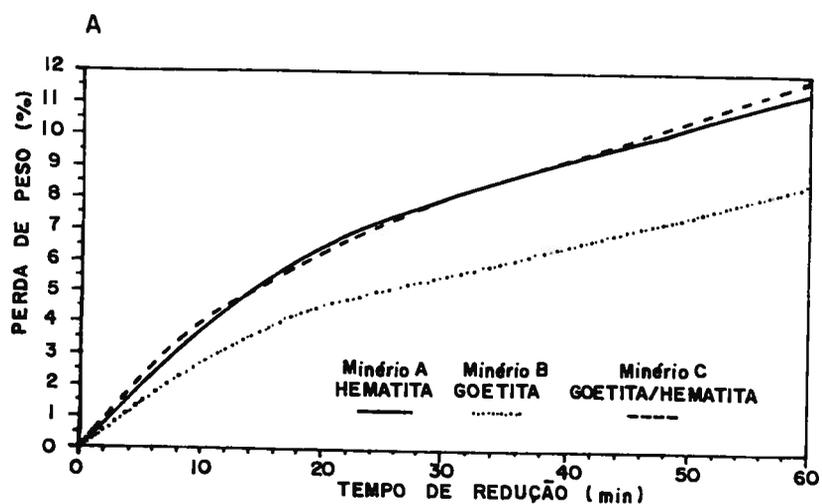


Figura 3.25 (a) - Comportamento dos minérios dos minérios hematíticos (A), hematítico/goethítico (C) e goethítico (B) "in natura" durante a redução a 550°C (19).

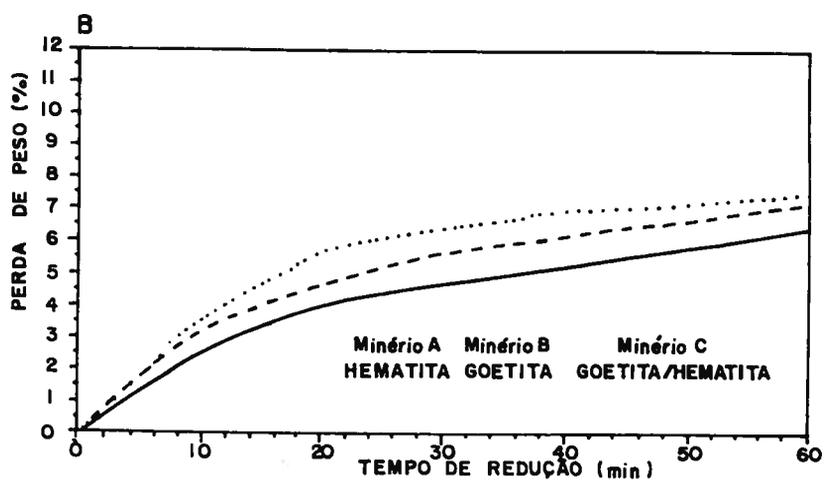


Figura 3.25 (b) - Comportamento dos minérios dos minérios hematíticos (A), hematítico/goethítico (C) e goethítico (B) "in natura" durante a redução a 550°C (19).

No que se refere a evolução da geometria dos poros, na calcinação e na redução a 550°C do minério "in natura" e calcinado, Bristow et al.⁽¹⁹⁾ obtiveram dados que substanciam os fatos e conclusões abaixo descritos.

1) As Figuras 3.26, 3.29 e 3.32 mostram a trajetória da área superficial na redução do minério "in natura" e calcinado, e a pseudo-trajetória da área superficial na calcinação do minério "in natura".

As Figuras 3.27, 3.30 e 3.33 mostram a evolução do diâmetro médio de poros d na redução a 550°C do minério "in natura" e calcinado, respectivamente, e os dois gráficos contidos nas Figuras 3.28 (a) e (b), 3.31 (a) e (b) e 3.34 (a) e (b) mostram respectivamente a trajetória do diâmetro médio d dos poros e a trajetória da interseção linear média λ dos poros na redução dos minérios "in natura" e calcinado.

A evolução da geometria dos poros no tratamento preliminar de calcinação a 1300°C dos três minérios já foi discutida nos estudos relativos à redução à 900°C, já que esta etapa e a respectiva evolução da geometria dos poros nos dois casos são as mesmas nos dois casos.

O mesmo não se dá com as trajetórias na redução a 550°C dos três minérios "in natura". Como mostram as Figuras 3.26, 3.29 e 3.32, nesta redução, a **área superficial passa por uma trajetória tal que**

- ela **cresce** aproximadamente linear e acentuadamente, sempre com aproximadamente a mesma inclinação,
- enquanto o volume cresce grosso modo de um fator da ordem de 2.

Essa trajetória é muito diversa da redução à 900°C, situação em que o volume cresce mais ou menos da mesma quantidade mas a área decresce.

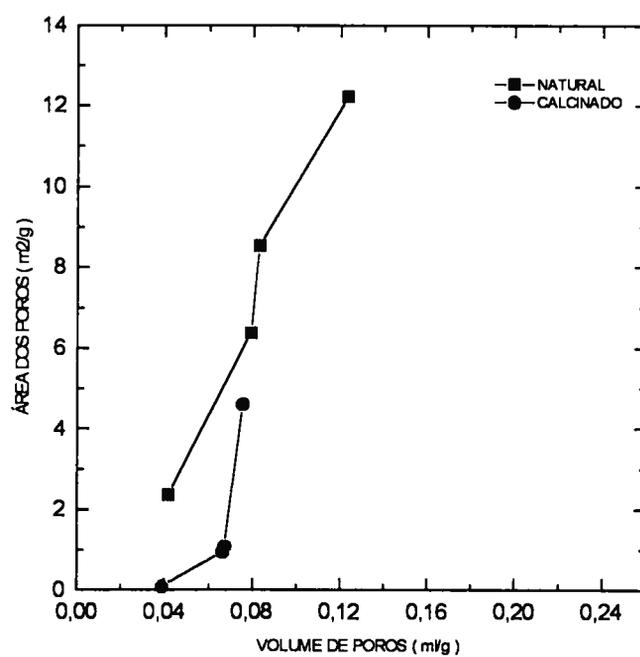


Figura 3.26 - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico (A), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

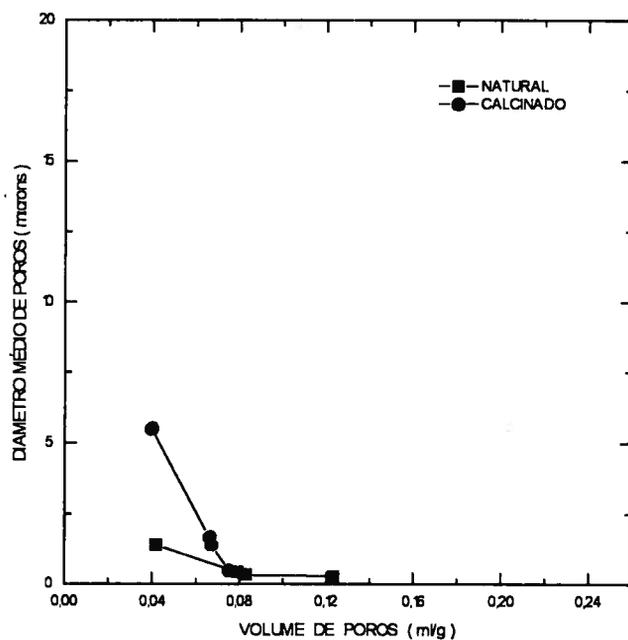


Figura 3.27 - Representação do diâmetro médio dos poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico (A), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

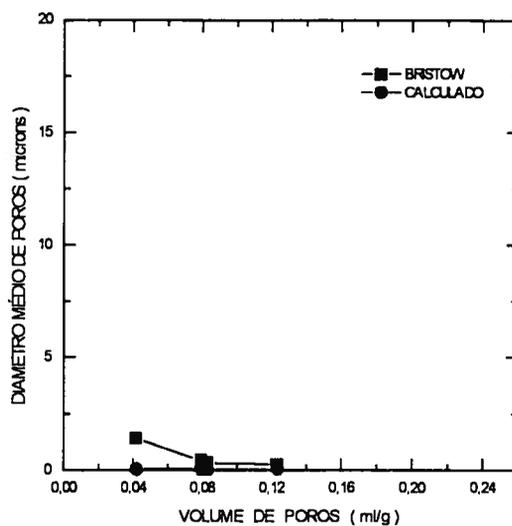


Figura 3.28 (a) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico (A), "in natura" feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

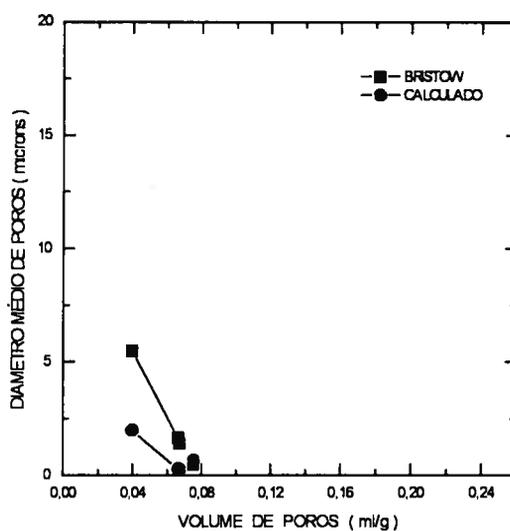


Figura 3.28 (b) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico (A), calcinado feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

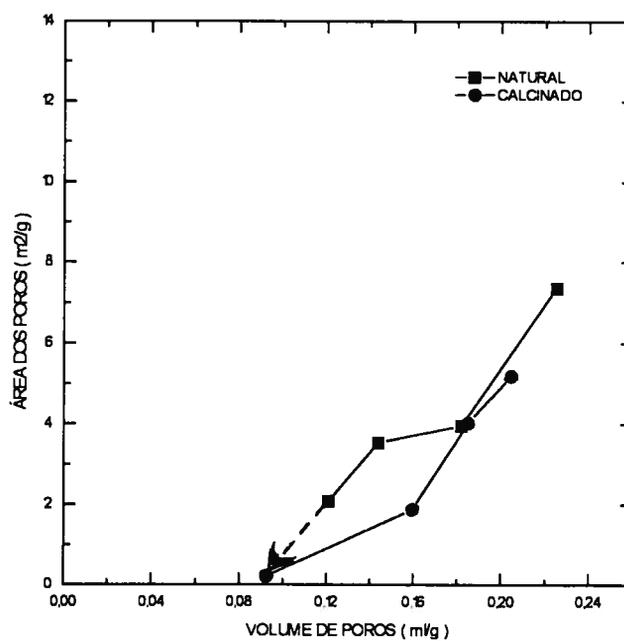


Figura 3.29 - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico/goethítico (C), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

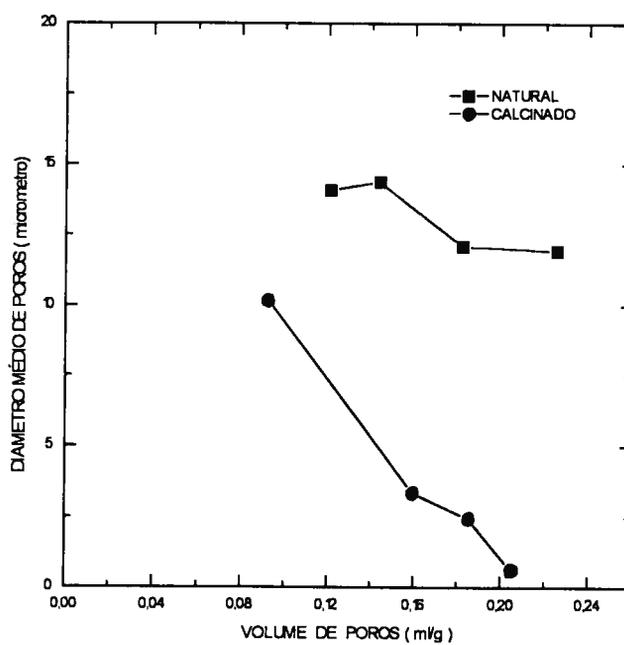


Figura 3.30 - Representação do diâmetro médio dos poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico/goethítico (C), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

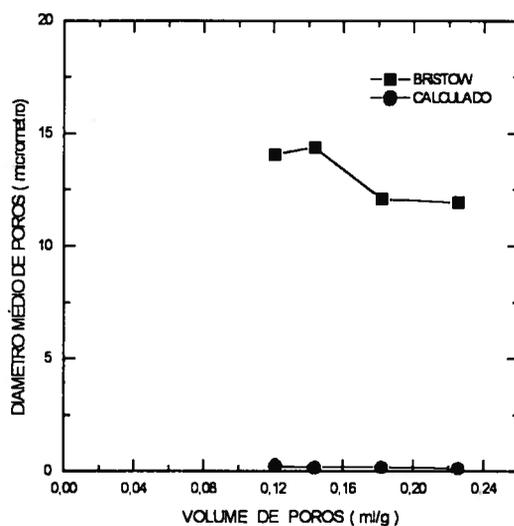


Figura 3.31 (a) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico/goethítico (C), "in natura" feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

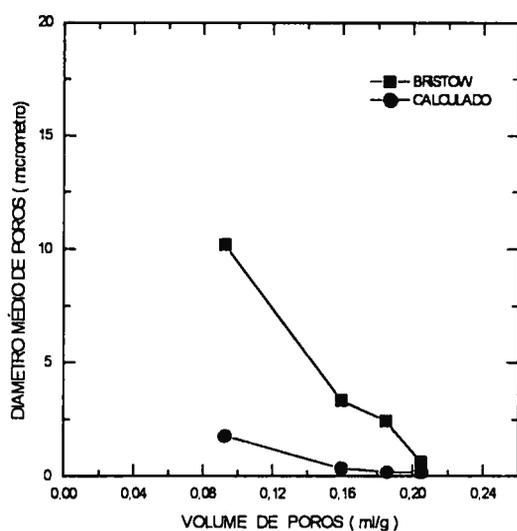


Figura 3.31 (b) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério hematítico/goethítico (C), calcinado feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

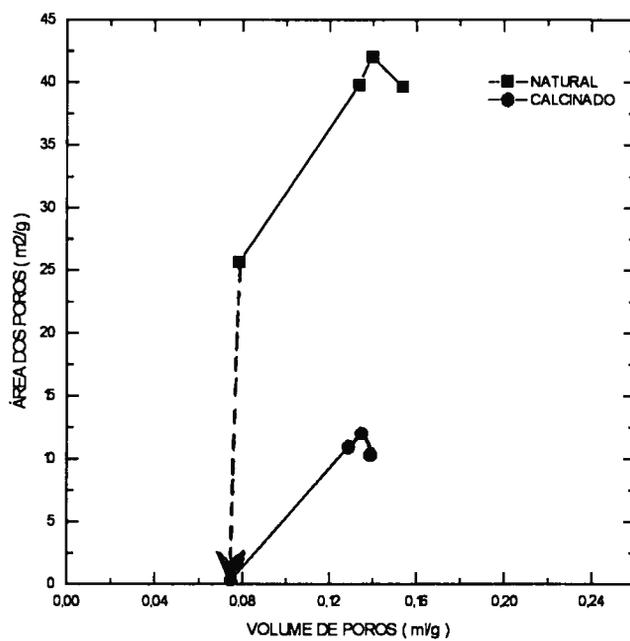


Figura 3.32 - Representação da área total de poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério goethítico (B), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

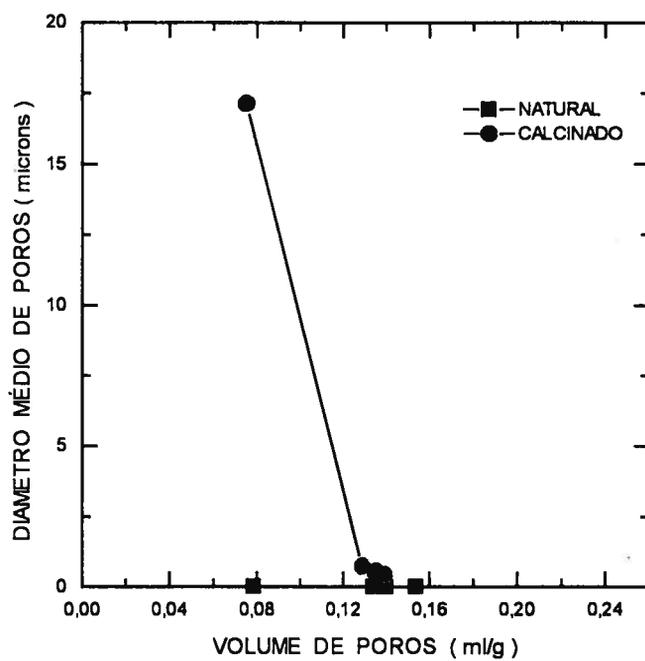


Figura 3.33 - Representação do diâmetro médio dos poros em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério goethítico (B), "in natura" e calcinado, feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

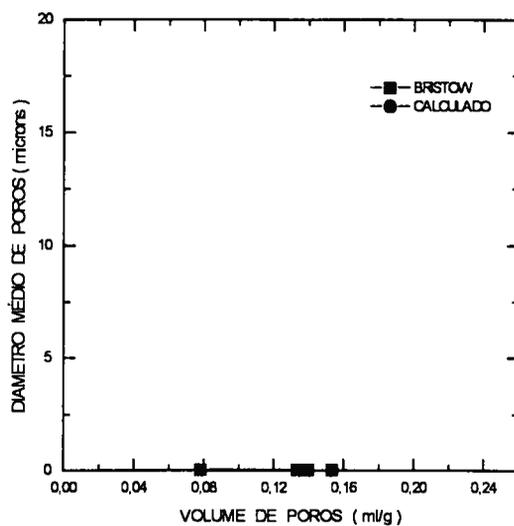


Figura 3.34 (a) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério goethítico (B), "in natura" feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

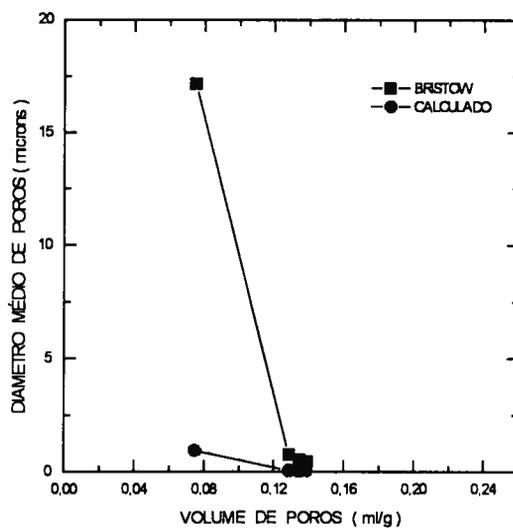


Figura 3.34 (b) - Representação do diâmetro médio dos poros d e da interseção linear média λ em relação ao volume total de poros durante a redução a 550°C do minério goethítico (B), calcinado feita a partir de dados de Bristow et al⁽¹⁹⁾.

Bristow et al.⁽¹⁹⁾ assinalam esse fato com as seguintes observações:

- a) "Após a redução a 550°C, a porosidade e a área total cresceram".

Essas observações estão de acordo com as trajetórias da área superficial na redução dos minérios "in natura", Figuras 3.26, 3.29 e 3.32.

As Figuras 3.27, 3.30 e 3.33, mostram a trajetória do diâmetro médio d dos poros e da interseção linear média λ na redução do minério "in natura". Bristow et al.⁽¹⁹⁾ apresentam os seguintes comentários sobre o diâmetro médio na redução à 550°C:

- a) "Os diâmetros médios dos poros mostraram um decréscimo com o aumento do tempo de redução, com os valores absolutos sendo dependentes do minério".
- b) Assim observou-se as seguintes alterações na estrutura dos poros para os três minérios:
- "O minério A, após a redução inicial de 15 min, mostrou um grande crescimento dos poros menores que 0,4 μm , com substancial parte da porosidade devido a poros em torno de 0,04 e de 0,15 μm de diâmetro. Este crescimento de poros finos foi a razão do aumento registrado na porosidade total durante a redução".
 - O minério C mostrou apreciável mudança na estrutura dos poros durante a redução. Inicialmente, foi o crescimento de poros pequenos que não estavam presentes no minério original, isto é, < 0,5 μm . Após 30 min de redução, foi desenvolvida uma complexa estrutura de poros abaixo de 1 μm . Com o processo de redução, os poros finos coalesceram em poros grandes centrados em torno de 0,7 μm , conjuntamente com o aumento da porosidade total".
 - "O minério B comportou diferentemente da hematita durante a redução no sentido de que houve um aumento dos grandes macroporos, > 100 μm de diâmetro, e um grande crescimento de microporos entre 0,006 e 0,01 μm de diâmetro. Durante o processo de

redução, houve um crescimento constante no tamanho dos microporos de maneira que, após 60 min de redução, o grosso da porosidade mensurável estava centrada em torno de 0,01 μm . Um ponto de interesse, foi a diminuição nos macroporos à medida que a redução progrediu".

Como se vê, a tônica dessas observações foi o surgimento de poros finos, particularmente nos estádios iniciais do processo.

Em resumo, na redução do minério "in natura" a 550°C, a evolução da área parece ter padrão assemelhado para os três minérios, ocorrendo nestas circunstâncias as reações de desidratação e de redução, que se manifestam pelo aparecimento de poros finos, cujo tamanho depende da natureza do minério, que aumentam a porosidade e a área superficial. Nessa temperatura a sinterização está se manifesta muito brandamente.

As Figuras 3.26, 3.29 e 3.32 também mostram que, na redução a 550°C dos três minérios calcinados, a área superficial passa por uma trajetória tal que

- ela cresce aproximadamente linear e acentuadamente, sempre com aproximadamente a mesma inclinação,
- enquanto o volume cresce grosso modo de um fator um pouco menor que 2.

Essa trajetória acaba sendo paralela à encontrada na redução do minério "in natura", diferindo marcadamente desta apenas quando os dois pontos iniciais, que correspondem às áreas superficiais dos minérios "in natura" e calcinado, forem marcadamente diferentes.

Bristow et al.⁽¹⁹⁾ fazem a respeito desse fato as seguintes observações:

- a) "Após a redução, a estrutura dos poros mostrou tendências similares às observadas nos minérios 'in natura', com aumento da porosidade durante a redução, embora os valores absolutos tenham sido menores".

As Figuras 3.27, 3.30 e 3.33, mostram a trajetória do diâmetro médio d dos poros e da interseção linear média λ na redução a 550°C do minério calcinado. Bristow et al.⁽¹⁹⁾ apresentam os seguintes comentários sobre a evolução do diâmetro médio nesse processo:

- a) "Os diâmetros médios dos poros de todos os minérios mostraram um decréscimo com o aumento do tempo de redução".
- b) "Todos os minérios mostraram crescimento nos poros de cerca de 0,1 μm de diâmetro durante a redução, mesmo quando a estrutura de poros inicial não continha poros nessa faixa de tamanho".

Em resumo, na redução do minério calcinado à 550°C, a evolução da área parece se dar paralelamente à do minério natural, ocorrendo aí apenas o efeito da redução, que se manifesta pelo aparecimento de poros, particularmente finos, da ordem de 0,1 μm , que aumentam a porosidade e a área superficial. Nessa temperatura a sinterização continua conspicuamente ausente ou se manifesta muito brandamente.

Voltando às relações entre a geometria dos poros e a redutibilidade, não no seu aspecto geral, como discutido anteriormente, mas no caso específico das reduções a baixa e alta temperatura, isto é, a 550 e a 900°C, respectivamente, é importante, para o entendimento do assunto, reproduzir as conclusões de Bristow et al.⁽¹⁹⁾ a respeito destas relações. Segundo estes autores:

- 1) "A baixa temperatura, 550°C, as goethitas tem redutibilidade inferior a das hematitas, uma

vez que a porosidade gerada na desitradadação previamente à redução [e pela própria redução] está associada a microporos extremamente finos que inibem o escoamento dos gases redutores".

- 2) *"Quando a temperatura da redução é elevada, os microporos coalescem [sinterizam] em poros maiores e aumentam a redutibilidade, de maneira que as goethitas apresentam redutibilidade superior a das hematitas à 900°C.*

No que refere às relações entre a geometria dos poros e a resistência mecânica, Bristow et al.⁽¹⁹⁾ a partir da relação geral que reza que

- 1) *"...elevada áreas superficiais estão necessariamente associadas a poros finos que agem como um ponto fraco na estrutura, com base na teoria elementar da fratura".*

concluíram que

- 2) *"As áreas superficiais dos minérios , tanto "in natura" quanto calcinados, aumentam com a redução a 550°C. A diferença no comportamento quanto a degradação granulométrica a 550°C poderia ser explicada pelas diferenças na área superficial após a redução, uma vez que ... [segue a conclusão geral 1 acima].*

Sucedo que a TABELA I do artigo de Bristow et al.⁽¹⁹⁾ mostra que o RDI dos minério hematítico (A) é 25% e do minério goethítico (B) é 26%, praticamente iguais para os minérios "in natura"; o trabalho não apresenta dados de RDI para os minérios calcinados. Sucedo também que o exame da trajetória da área na redução à 550°C, Figuras 3.26, 3.29 e 3.32, das trajetórias do diâmetro médio d dos poros, Figuras 3.27, 3.30 e 3.33, e da própria distribuição de poros, constante do artigo original, mostram que a explicação para a relação geometria dos

poros-RDI proposta por Bristow et al.⁽¹⁹⁾ é por demais genérica para poder ser aplicada a casos concretos.

Efeito da natureza do minério nucleante residual no processo e na qualidade do sinter. A NSC⁽¹²⁾ e a CVRD/UFMG⁽¹⁵⁾ realizaram experiências em instalação piloto sobre o efeito da natureza do minério nucleante residual no processo e na qualidade do sinter.

Na experiência da NSC⁽¹²⁾:

- 1) as partículas nucleantes estavam situadas na faixa 2-5 mm;
- 2) as partículas aderentes estavam situadas na faixa - 0,5 mm;
- 3) foi fabricado sinter com $\text{SiO}_2 = 5,7\%$ e $b_2 = 1,48$, com quantidade constante de combustível (e FeO na faixa 3,0-5,0%);
- 4) não foi usado retorno;
- 5) a relação partículas nucleantes/partículas aderentes variou; usou-se 40, 60 e 80% de partículas aderentes;
- 6) foram estudadas as seguintes combinações de partículas nucleantes com partículas aderentes: B/A, A/B, A'/A e A'/B.

A intenção do experimento da NSC foi a de examinar as seguintes questões:

- Qual das duas combinações de partículas nucleantes e aderentes, B/A e A/B, é mais efetiva?
- Que tipo de minério deve ser usado como minério aderente para minério nucleante do tipo A'?

- Qual e a relação ponderal entre partículas aderentes e nucleantes mais favorável a condução do processo e a qualidade do sinter?

Para isso produziu sinteres nos quais se variou simultaneamente a natureza da parte calcinada e da parte fundida do sinter.

Na experiência da CVRD/UFMG⁽¹⁵⁾:

- 1) as partículas nucleantes estavam situadas na faixa + 1,0 mm, com distribuição representativa do minério;
- 2) as partículas aderentes estavam situadas na faixa - 0,25 mm;
- 3) foi fabricado sinter com volume e a composição da parte fundida constante, com $\text{SiO}_2 = 4,8\%$ e $b_2 = 1,55$ para essa parte fundida, e com quantidade constante de combustível (e FeO de 6,0%);
- 4) foi usado retorno de balanceamento;
- 5) a relação ponderal partículas nucleantes/partículas aderentes foi 50/50;
- 6) foram estudadas as seguintes partículas nucleantes: A, B, C, D, E, F e G, as duas primeiras representando minérios do tipo B e as cinco últimas minérios do tipo A e A'; como partículas aderentes foi usado um único tipo de minério.

A intenção do experimento da CVRD/UFMG foi a de produzir sinteres, nos quais a parte fundida fosse exatamente igual, em volume e composição, e a parte calcinada variasse, sendo constituída de minérios de granulação grossa, densos, até minérios de granulação fina, densos e porosos, neste caso podendo ser anidros ou completamente hidratados. Desta maneira, ter-

se-ia todos os principais tipos de minérios nucleantes possíveis.

Efeito da natureza do minério nucleante na produtividade. Foi visto que a produtividade e dada pela seguinte expressão:

$$P = \frac{V \times d \times r}{A \times t} = \frac{h \times d \times r}{t} = v \times d \times r \quad (3.3)$$

onde P é a produtividade, em t/m²/h,

V é o volume útil da grelha, em m³,

d é a densidade da mistura, em t/m³,

r é o rendimento, peso do sinter produto dividido pelo peso da mistura, adimensional,

A é a área útil da grelha, em m²,

t é o tempo de sinterização, em min,

h é altura do leito, em m,

v é a velocidade de sinterização, em m/min.

A NSC⁽¹²⁾ verificou que:

- 1) O rendimento e a velocidade de sinterização diminuíram com a fusibilidade do minério nucleante (na sequência, por tipo, B, A e A'). Consequentemente, a produtividade diminuiu com a fusibilidade do minério nucleante (na mesma ordem, por tipo, B, A e A'), Figura 3.35.
- 2) A queda do rendimento foi atribuída ao aumento dos poros no sinter e a queda de T_{max} causada pelo aumento da escória líquida.
- 3) A queda da velocidade de sinterização se deveu a maior resistência ao escoamento gasoso apresentada pela zona de fusão, Figura 3.36. (A queda de T_{max} deveria aumentar a

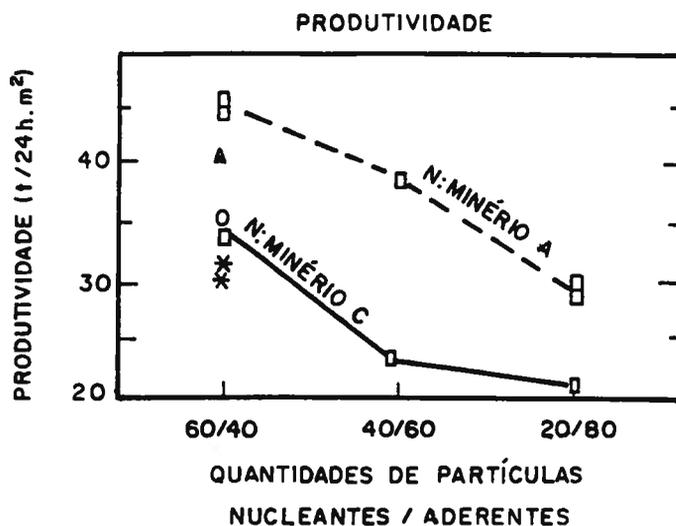


Figura 3.35 - Efeito da natureza e da quantidade de partículas nucleantes e aderentes na produtividade. Observe que as denominações de minérios A e C não se referem à classificação de minérios da CVRD, usada neste trabalho, mas sim a identificação dos minérios no artigo original⁽¹²⁾.

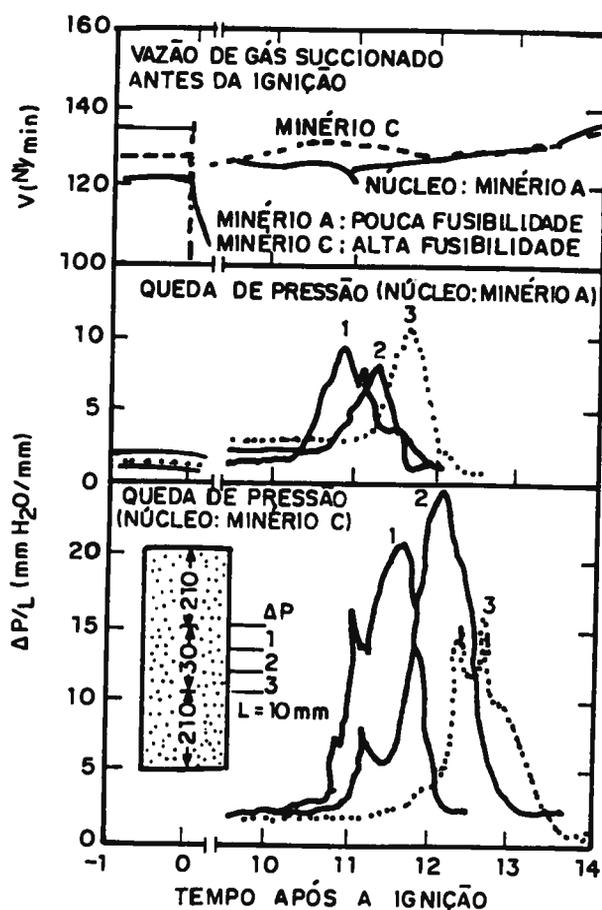


Figura 3.36 - Efeito da fusibilidade das partículas nucleantes na permeabilidade do leito de sinterização⁽¹²⁾.

permeabilidade, mas o efeito da maior quantidade de escória líquida foi preponderante em diminuí-la).

- 4) O aumento da quantidade de partículas aderentes diminuiu a produtividade, tanto para o minério nucleante B quanto A, Figura 3.35.

A CVRD/UFMG⁽¹⁵⁾ verificou que:

- 1) A produtividade apresentou um coeficiente de variação, $CV = 12,5\%$, sendo influenciada pela densidade da mistura, com $CV = 2,9\%$, rendimento, com $CV = 5,7\%$, e principalmente pelo tempo de sinterização, com $CV = 6,5\%$.

De uma maneira geral a produtividade caiu com o aumento da perda ao fogo do minério (que segue a seguinte ordem: minério do tipo B, A e A').

- 2) O rendimento cai com o aumento da perda ao fogo do minério, Figura 3.37.
- 3) O tempo de sinterização decresceu na medida em que a relação peso das partículas aderentes/área das partículas nucleantes decresceu (com exceção do minério C, que apresentou tempo de sinterização muito curto, sem nenhuma causa aparente), Figura 3.38.

Um esquema de todos os efeitos das características dos minérios nucleantes nos índices operacionais, produtividade e consumo específico de combustível, é apresentado na Figura 3.39.

Conclusão geral. Para favorecer a produtividade, deve-se selecionar os minérios mostrados na TABELA III.14.

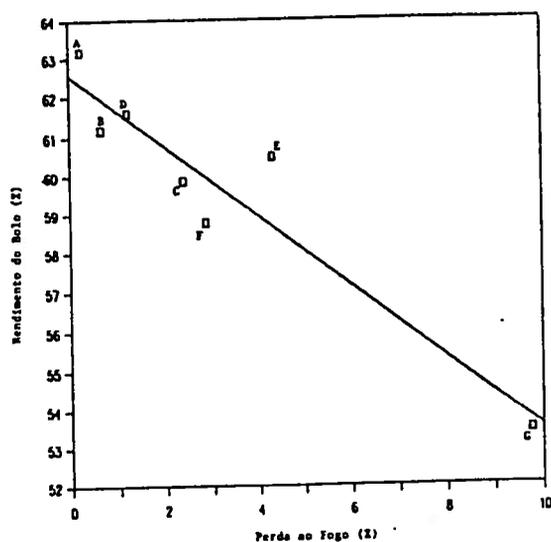


Figura 3.37 - Correlação entre o rendimento e a perda ao fogo referente a sinterização dos minérios nucleantes ensaiados (15).

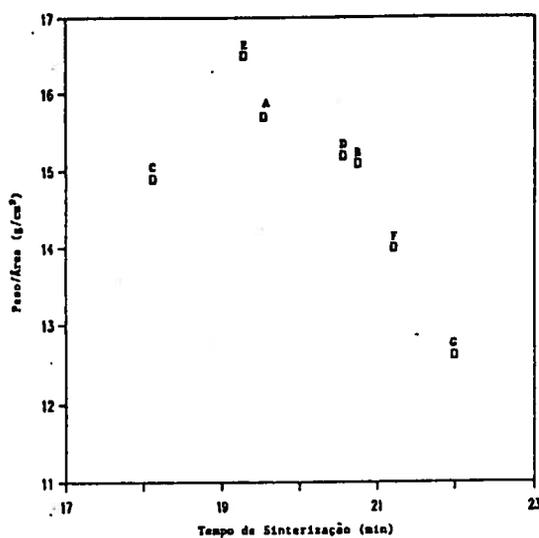


Figura 3.38 - Correlação entre a razão do peso das partículas aderentes com a área superficial das partículas nucleantes e o tempo de sinterização referente a sinterização dos minérios nucleantes ensaiados, excluindo-se os dados relativos ao minério C(15).

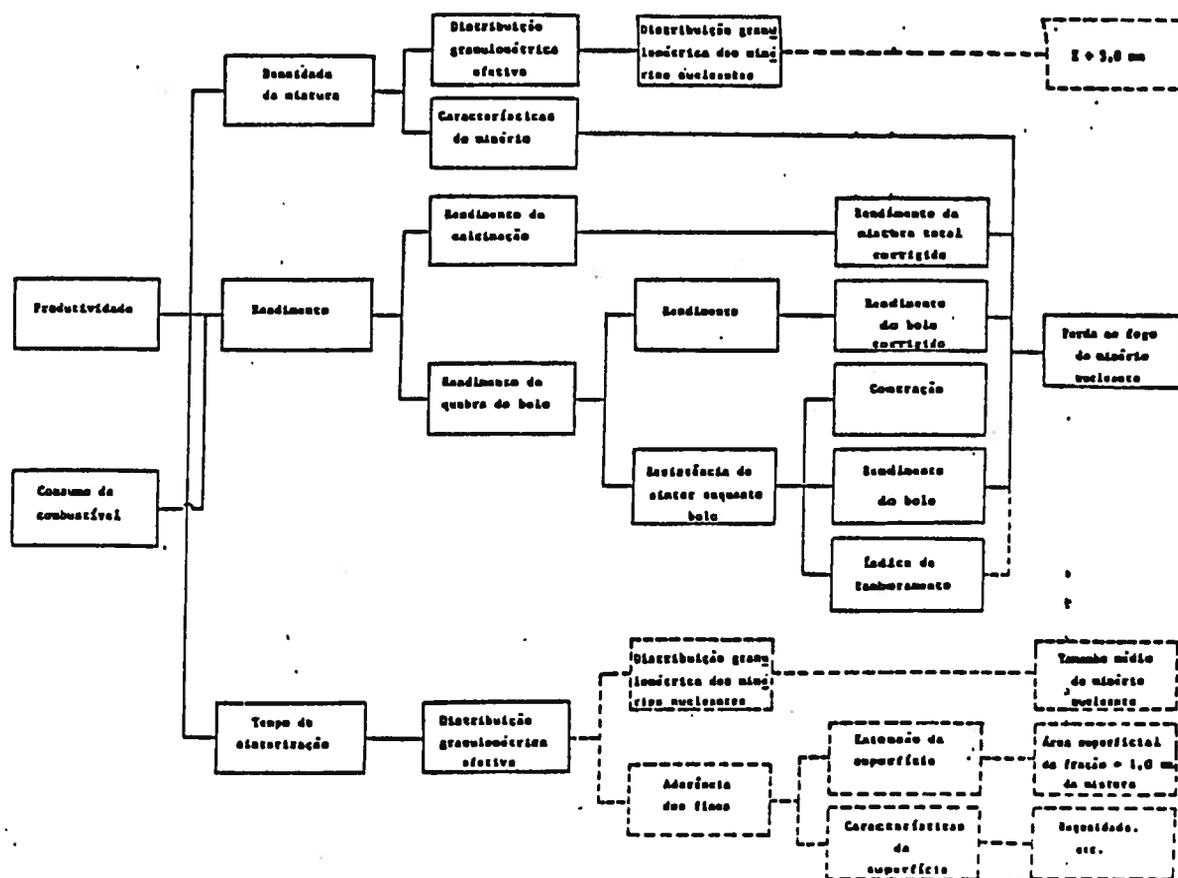


Figura 3.39 - Relação da produtividade e do consumo de combustível com as características dos minérios nucleantes⁽¹⁵⁾.

TABELA III.14 - MINÉRIOS INDICADOS PARA FAVORECER A PRODUTIVIDADE(12,15).

	NUCLEANTES	ADERENTES	RAZÃO F/N
CVRD/UFMG	TIPO B	--	
NSC	TIPO B	--	↑

Efeito da natureza do minério nucleante na resistência. A NSC⁽¹²⁾ verificou que:

- 1) O efeito do minério nucleante no SI não foi tão evidente quanto o observado para o rendimento.
- 2) O SI diminui com o aumento da quantidade das partículas aderentes.

A CVRD/UFMG⁽¹⁵⁾ verificou que:

- 1) O TI diminui com o aumento da perda ao fogo do minério nucleante (que segue a seguinte ordem: minério do tipo B, A e A'), Figura 3.40.
- 2) Desvios maiores dessa regra foram observados para os minérios de C e principalmente de F e G.

A teoria é que a resistência do sinter depende da

- resistência da parte não fundida, que depende da resistência do minério após calcinação e portanto da perda ao fogo;
- resistência da parte fundida, que depende de Q_{900} .

Como, no experimento, a quantidade da mistura fina fusível e a quantidade de combustível foram mantidos constantes, o aporte térmico para fundir o minério nucleante foi mantido presumivelmente constante.

Assim, a extensão da parte fundida do minério nucleante depende pois inversamente do

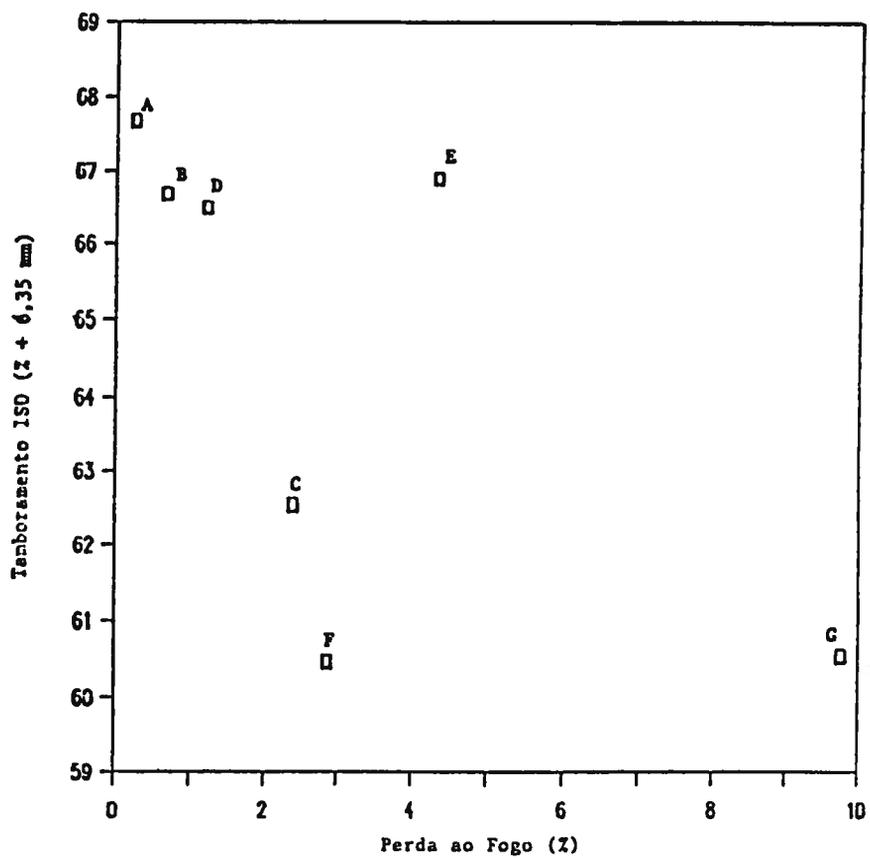


Figura 3.40 - Correlação entre o ensaio de tamboramento ISO e a perda ao fogo referente a sinterização dos sete minérios nucleantes ensaiados⁽¹⁵⁾.

desenvolvimento da onda térmica -- ou seja, do índice Q_{900} -- que será tanto maior quanto menos fusível for o minério.

Em princípio, a fusibilidade pode ser relacionada ao teor de Al_2O_3 : maior teor de Al_2O_3 , maior fusibilidade.

Maior fusibilidade acarreta menor Q_{900} , Figura 3.41.

Menor Q_{900} acarreta menor TI (não foi possível correlacionar o SI com Q_{900} , como fazem os japoneses), Figura 3.42.

Esses resultados são corroborados pelos resultados da NSC, TABELA III.15. Nessa tabela, a mistura 2, com minério nucleante mais fusível, apresenta onda térmica menos desenvolvida (equivalente a menor Q_{900}) e conseqüentemente menor teor de FeO no sinter produzido.

Conclusão geral. Para favorecer a resistência, deve-se selecionar os minérios mostrados na TABELA III.16.

Efeito da natureza do minério nucleante na desintegração. No estudo da NSC⁽¹²⁾ foi variada simultaneamente a natureza das partículas nucleantes e aderentes, Figura 3.43. Foi verificado que:

- 1) O RDI cresceu a medida que o volume da parte fundida cresceu, isto é, a medida em que a "fração volumétrica" do minério original residual decresceu. Cada 10% de aumento no volume da parte fundida aumenta o RDI em 6%.

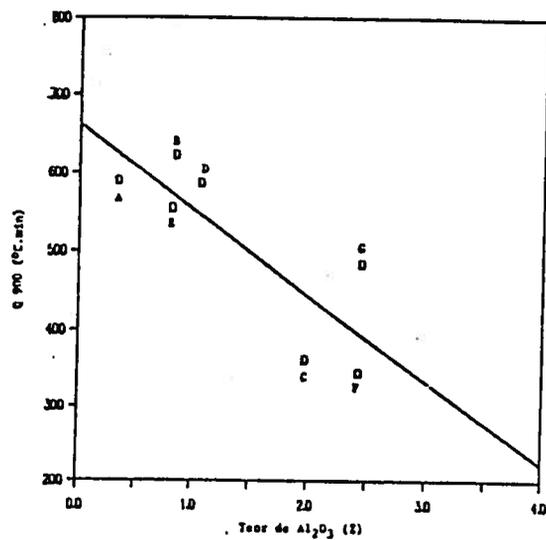


Figura 3.41 - Correlação entre o índice Q_{900} e o teor de Al_2O_3 de sinter produzido com os sete minérios nucleantes estudados⁽¹⁵⁾.

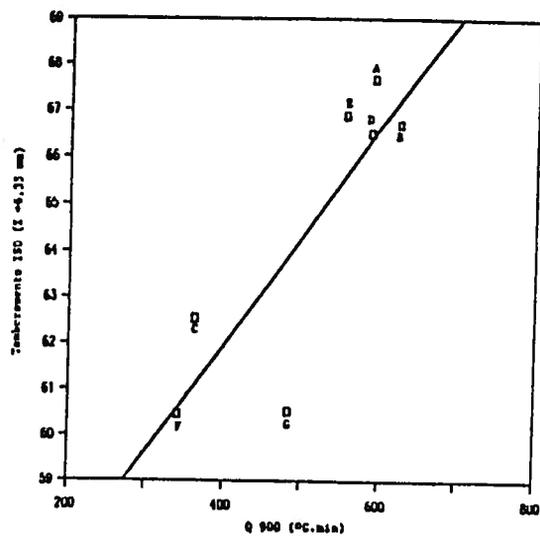


Figura 3.42 - Correlação entre o índice do Ensaio de Tamboramento ISO e o índice Q_{900} referente a sinterização dos sete minérios nucleantes estudados⁽¹⁵⁾.

TABELA III.15 - EFEITO DA NATUREZA DO MINÉRIO NUCLEANTE NA TEMPERATURA MÁXIMA DE SINTERIZAÇÃO E NO TEOR DE FeO DO SINTER⁽¹²⁾.

MISTURA	N/P	T _{max}	FeO
1	B/A (A/C)	T + 40°C*	4,5 - 5,0%
2	A/B (C/A)	T*	3,0 - 4,0%

* A temperatura T não foi dada no trabalho da NSC.

TABELA III.16 - MINÉRIOS INDICADOS PARA FAVORECER A RESISTÊNCIA DO SINTER^(12,15).

	NUCLEANTES	ADERENTES	RAZÃO F/N
CVRD/UFMG	Tipo B	--	
NSC	--	--	

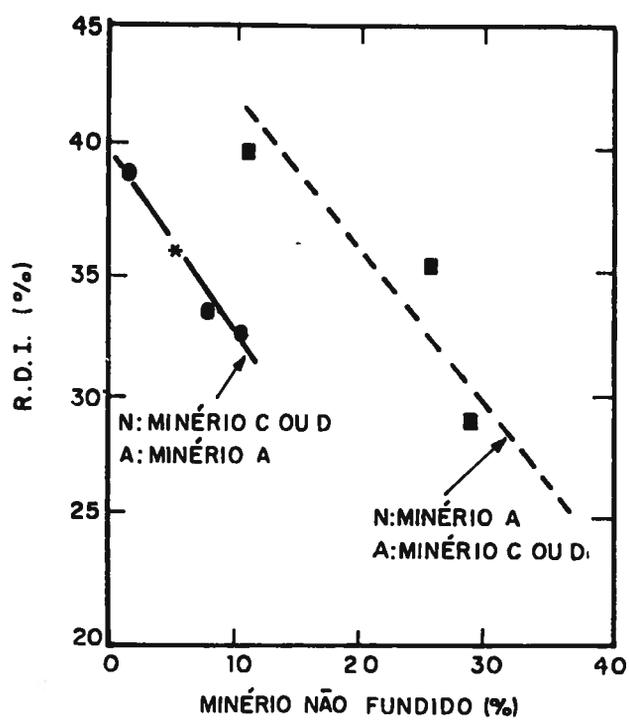


Figura 3.43 - Efeito da natureza dos minérios nucleantes e aderentes na susceptibilidade a desintegração do sinter⁽¹²⁾.

2) O RDI cresceu com o aumento do teor de argila no minério fino aderente. Esse efeito é de 10%.

3) O RDI decresceu com o decréscimo do RI.

Conclusão: o RDI é influenciado basicamente pela microestrutura da parte fundida.

No estudo da CVRD/UFMG⁽¹⁵⁾ só a natureza das partículas nucleantes foi variada. Foi verificado que:

1) Os sinteres fabricados com minérios nucleantes metassomáticos (isto é, do tipo B e A") apresentam RDI sensivelmente inferior ao dos sinteres fabricados com minérios nucleantes supergênicos (isto é, do tipo A e A'). Os valores obtidos foram de 23 e 31%, respectivamente, Figura 3.44.

2) O RDI decresceu com o aumento do TI do sinter (como era esperado, já que a parte fundida foi praticamente mantida constante), com as modulações impostas pela natureza geológica do minério, Figura 3.45.

Conclusão: a natureza geológica e a resistência do minério nucleante afetam o RDI. Aparentemente, a resistência decresce na seguinte ordem, por tipo: B, A e A'. O efeito da resistência é modulado pela natureza geológica do minério, os minérios nucleantes metassomáticos (do tipo B) contribuindo distintamente para o abaixamento do RDI.

Conclusão geral: para favorecer o RDI, deve-se selecionar os minérios mostrados na TABELA III.17.

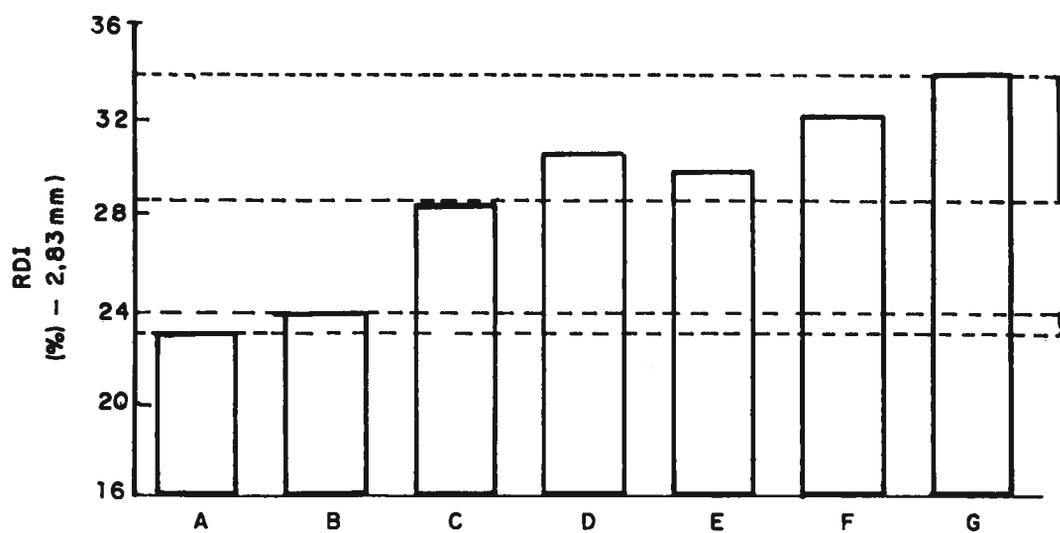


Figura 3.44 - Efeito da natureza do minério nucleante na susceptibilidade a desintegração do sinter. Todos os sinteres tem teor de FeO da ordem de 6%. Os minérios metassomáticos apresentam RDI numa faixa muito inferior a dos minérios supergênicos⁽¹⁵⁾.

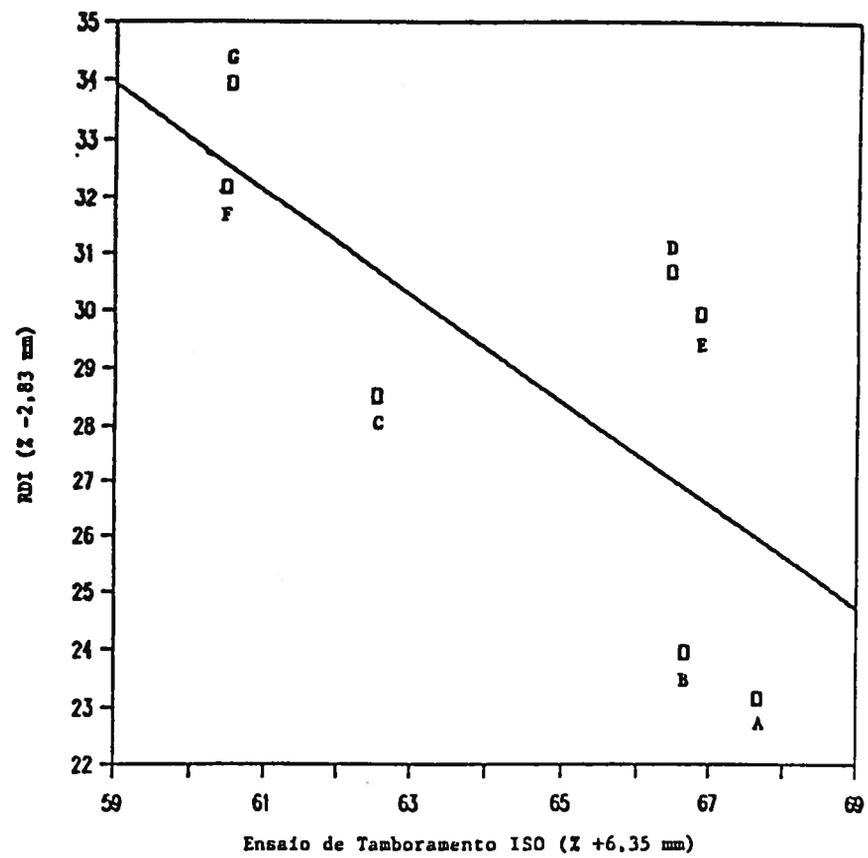


Figura 3.45 - Correlação entre o RDI e o índice de tamboramento do ensaio ISO referente a sinteres fabricados com os sete minérios nucleantes ensaiados⁽¹⁵⁾.

TABELA III.17 - MINÉRIOS INDICADOS PARA FAVORECER A SUSCEPTIBILIDADE A
DESINTEGRAÇÃO DO SINTER^(12,15).

	NUCLEANTES	ADERENTES	RAZÃO F/N
CVRD/UFMG	Tipo B	--	--
NSC	--	Tipo B	

Efeito da natureza do minério nucleante na redutibilidade. O estudo da NSC⁽¹²⁾ mostrou que:

- 1) O RI aumentou com o aumento do volume de poros das partículas nucleantes calcinadas (que aumenta para os tipos B, A e A', nessa ordem). Esse efeito é da ordem de 12%, Figura 3.46.

- 2) O RI aumentou com o aumento da quantidade de partículas aderentes, já que a microestrutura da parte fundida consiste principalmente de ferrito de cálcio poroso. Esse efeito é da ordem de 10%, Figura 3.47.

Conclusão: a redutibilidade do sinter depende da porosidade. No sinter de baixa temperatura, tanto o minério nucleante residual quanto o ferrito de cálcio da parte fundida contribuem para a porosidade.

O estudo da CVRD/UFMG⁽¹⁵⁾ mostrou que:

- 1) Os sinteres fabricados com minérios nucleantes metassomáticos (isto é, do tipo B e A_G) apresentam RI sensivelmente inferior ao dos sinteres fabricados com minérios nucleantes supergênicos (isto é, do tipo A e A'). Os valores para os dois tipos de minério são 60-63% e 64-67%, respectivamente, Figura 3.48.

Esse fato foi interpretado em termos de dois fatores: porosidade e tamanho do grão. A redutibilidade cresce com o aumento da porosidade e a diminuição do tamanho do grão.

- 2) Foi verificado que a redutibilidade cai com o aumento do T_{max} (Repare que a faixa de T_{max} observada é bem mais baixa que a usualmente relatada na literatura, o que se deve provavelmente a técnica de medida usada), Figura 3.49.

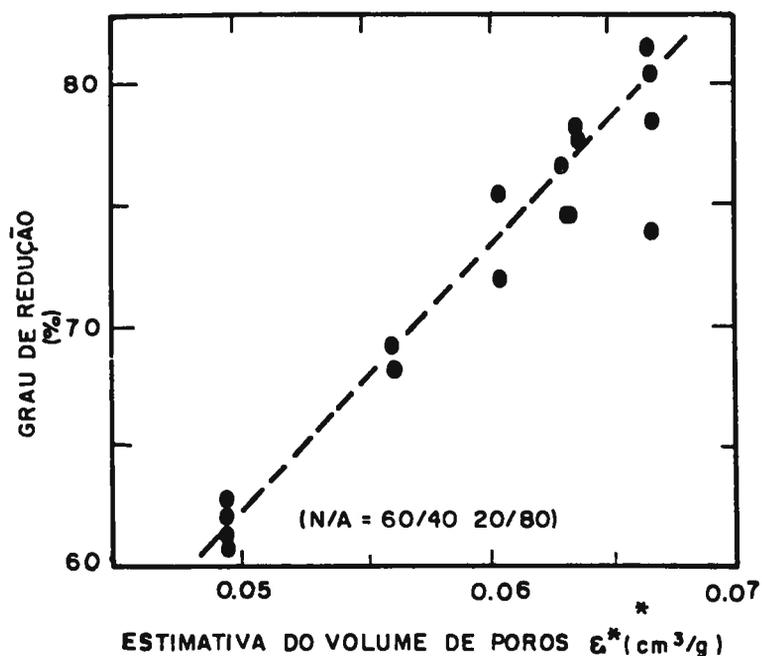


Figura 3.46 - Relação entre o RI e o volume estimado dos poros dos sinteres⁽¹²⁾.

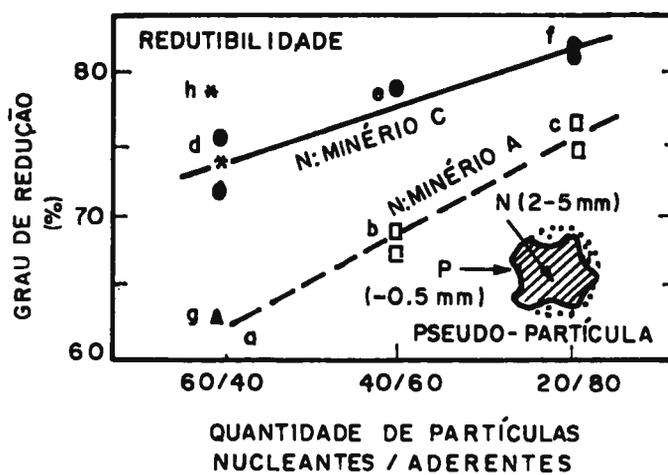


Figura 3.47 - Efeito da natureza e da quantidade de partículas nucleantes e aderentes no RI pelo ensaio JIS⁽¹²⁾.

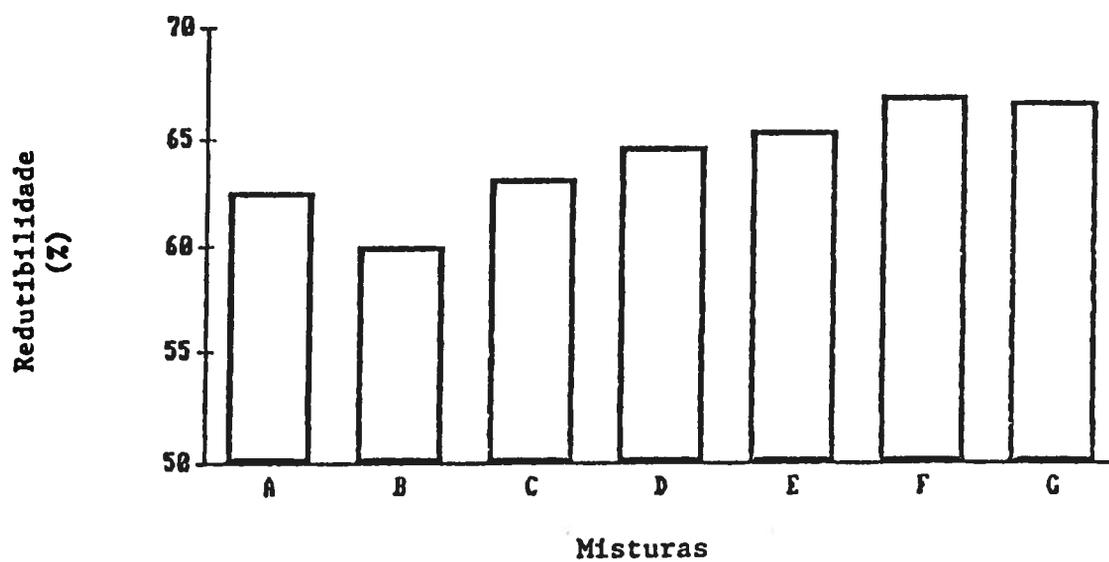


Figura 3.48 - Efeito da natureza do minério nucleante na redutibilidade JIS do sinter. Todos os sinteres tem teor de FeO da ordem de 6%. Os minérios supergênicos apresentam RI numa faixa nitidamente superior a dos minérios metassomáticos. No tipo A_G, está mais próximo da faixa de valores dos minérios metassomáticos⁽¹⁵⁾.

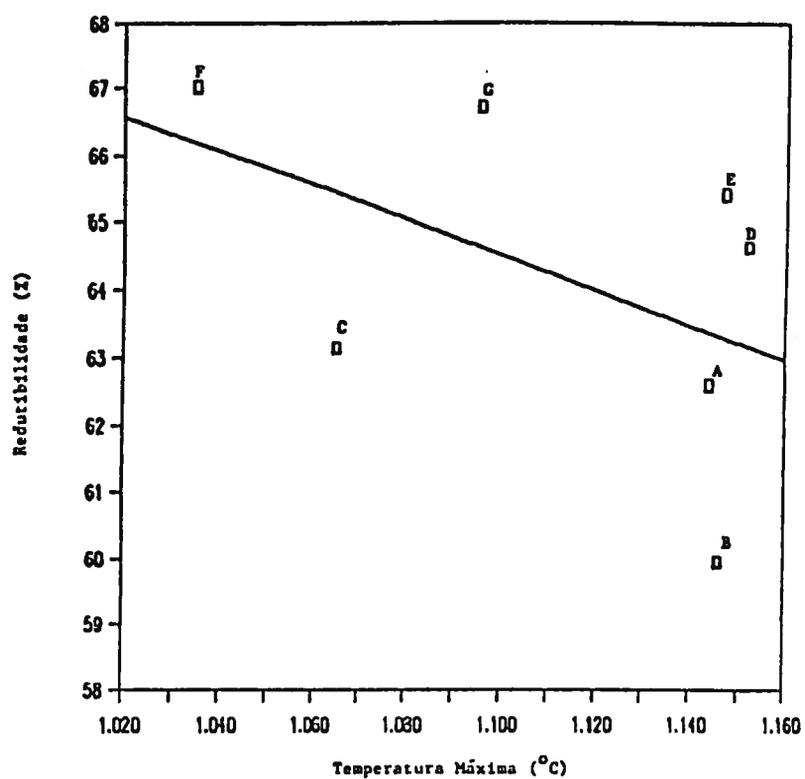


Figura 3.49 - Correlação entre o RI pelo ensaio JIS e a temperatura máxima alcançada na sinterização dos sete minérios nucleantes estudados pela CVRD/UFMG⁽¹⁵⁾.

Quando a Al_2 do minério nucleante cresce, a fusibilidade cai, o volume da parte fundida sobe, T_{max} cai.

Quando T_{max} cai, a "fração volumétrica" do minério nucleante residual e a quantidade de ferrito de cálcio acicular aumentam, e a redutibilidade aumenta.

Conclusão: a redutibilidade do sinter depende da porosidade e do tamanho do grão. No sinter de baixa temperatura, a contribuição do minério nucleante a redutibilidade é favorecida pela porosidade (na ordem, por tipo: B, A e A') e pelo tamanho de grão (na ordem, por tipo: B, A_G, A e A') do minério calcinado.

Conclusão geral: para favorecer o RI, deve-se selecionar os minérios mostrados na TABELA III.18.

Efeito da natureza do minério nucleante na constituição e estrutura do sinter. Nesse item serão examinados resultados experimentais relativos às três seguintes questões:

- a fração em área do minério nucleante residual (que não é igual a fração volumétrica porque a estrutura não é homogênea);
- a porosidade do minério nucleante residual;
- a porosidade da parte fundida do sinter;

Esse exame se deve a teoria da NSC⁽¹²⁾ segundo a qual a redutibilidade do sinter artificial feito apenas com partículas nucleantes e aderentes depende apenas de sua porosidade específica, expressa em cm^3/g , que tem contribuição tanto da parte não fundida quanto da parte fundida.

TABELA III.18 - MINÉRIOS INDICADOS PARA FAVORECER A REDUTIBILIDADE DO SINTER^(12,15).

	NUCLEANTES	ADERENTES	RAZÃO F/N
CVRD/UFMG	Tipo A' e A	--	--
NSC	Tipo A' e A	Tipo A' e A	↑

Assim,

$$\varepsilon = F^{NF} \varepsilon^C + F^F \varepsilon^F \quad (3.4)$$

onde F^{NF} é a fração da parte não fundida,

ε^C é a porosidade específica da parte não fundida,

F^F é a fração da parte fundida,

ε^F é a porosidade específica da parte fundida.

Segundo a NSC⁽¹²⁾ nesse sinter artificial a fração em área do minério nucleante residual depende dos seguintes fatores, Figura 3.50.

- 1) Natureza do minério nucleante, enquanto que o minério do tipo B propicia cerca de 30%, o do tipo A apenas 12% e o de tipo A', apenas 5% (para razão minério nucleante/minério aderente, 60/40).
- 2) Quantidade de partículas nucleantes, o aumento dessa quantidade causa o aumento da fração em área do minério nucleante residual. Cada 10% de aumento na quantidade de minério nucleante aumenta 4% na fração em área do minério nucleante residual.

A formação de poros no minério nucleante original calcinado e o seu efeito na porosidade do sinter foi estudada por Kitamura et al.⁽¹⁶⁾, da Sumitomo Steel Corporation, que chegou as seguintes conclusões:

- 1) O teor de água combinada se reflete diretamente na porosidade observada no minério pouco antes de sua fusão. Assim, por exemplo, minério com teor de água combinada de 3,0% gerou 19,1% de poros a alta temperatura e minério com teor de água combinada de 8,2% gerou 32,0% de poros a alta temperatura, TABELA III.19.

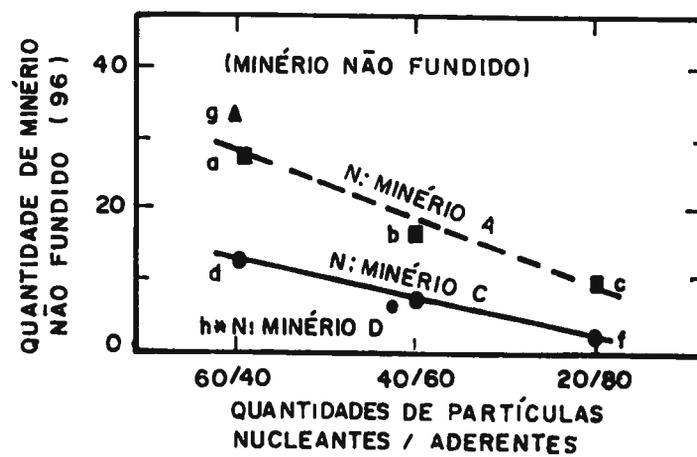


Figura 3.50 - Efeito da natureza e da quantidade de partículas nucleantes e aderentes no minério não fundido⁽¹²⁾.

TABELA III.19 - PROPRIEDADES DE MINÉRIOS ELEVADAMENTE HIDRATADOS⁽¹⁶⁾.

MINÉRIO		A	B
DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	% - 1 mm	37,5	43,1
Fe	%	57,5	62,3
FeO	%	0,3	0,1
SiO ₂	%	5,3	4,6
Al ₂ O ₃	%	2,9	2,8
ÁGUA COMBINADA	%	8,2	3,0
POROSIDADE À ALTA TEMPERATURA*	%	32,0	19,1
TAXA DE FUSÃO	%	95,4	79,0

* Porosidade imediatamente antes da fusão.

- 2) O teor de água combinada do minério se reflete diretamente na porosidade do sinter, confirmando a observação do item anterior. Nota-se, no entanto, um efeito da fusibilidade do minério na formação de poros. Minério mais fusível tende a formar mais poros, Figura 3.51.

Finalmente, a NSC⁽¹²⁾ determinou para esses sinteres artificiais a porosidade da parte fundida na forma de fração em área dos poros grandes, ou seja, na faixa 100-300 μm , e verificou que ela também depende de dois fatores, Figura 3.52.

- 1) Natureza do minério aderente, sendo pronunciadamente mais elevada para o sinter feito com minério aderente do tipo B do que com o minério aderente do tipo A, 28 contra 11%.
- 2) Quantidade de partículas aderentes, cada aumento de 10% nessa quantidade aumenta de 2,5% a fração em área dos poros grandes.

Para fins práticos, da aplicação da fórmula da NSC, ϵ^F é tomado igual a 0,07 cm^3/g .

Aplicação na avaliação dos minérios nucleantes para sinterização. Os estudos sobre o efeito da natureza do minério nucleante nos índices operacionais e de qualidade do sinter realizados pela NSC⁽¹²⁾ e CVRD/UFMG⁽¹⁵⁾ permitem concluir que:

- 1) A produtividade, resistência e susceptibilidade a desintegração são favorecidos pela utilização de minério nucleante do tipo B e pelo decréscimo da quantidade de partículas aderentes em relação as partículas nucleantes.
- 2) A redutibilidade é favorecida pela utilização de minério do tipo A' e A como partículas nucleantes e aderentes e pelo aumento da quantidade de partículas aderentes em relação as partículas nucleantes.

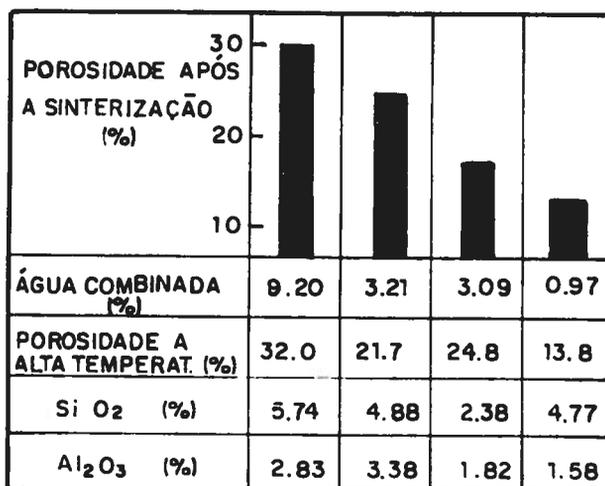


Figura 3.51 - Porosidade de sinteres fabricados com minérios de diferentes teores de água de hidratação⁽¹⁶⁾.

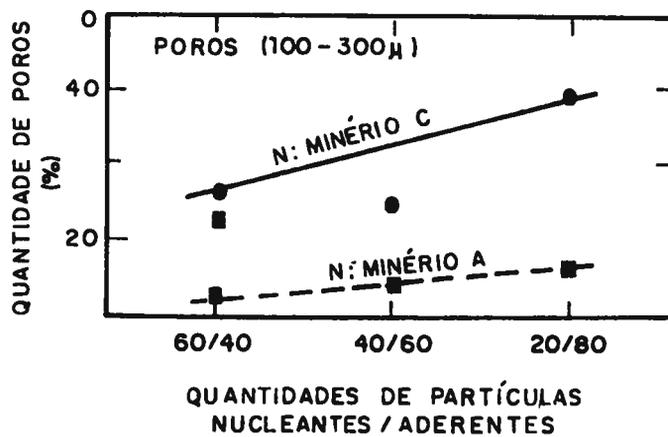


Figura 3.52 - Efeito da natureza e da qualidade de partículas nucleantes e aderentes na porosidade⁽¹²⁾.

- 3) Essas regras possivelmente não devem ser usadas em caráter absoluto, mas sim para corrigir o comportamento de uma dada mistura.

3.5 Desenvolvimento Ulteriores do Controle das Partes Fundida e Não Fundida do Sinter Heterogêneo

Ao final do segundo ciclo de cientificação do processo de sinterização, a situação dos conhecimentos relativos aos fenômenos de aglomeração que nele ocorrem podia ser resumida como segue:

- 1) tinha-se conhecimento da natureza e da sequência das várias reações de aglomeração;
- 2) haviam forte evidências que os vários tipos de minérios de ferro estavam sempre na mesma sequência no que tange a sua reatividade que às várias reações envolvidas ou relacionadas ao processo;
- 3) haviam evidências menos claras de que o fator comum que controla o comportamento dos minérios face às várias reações é a ordem de grandeza do tamanho dos seus cristais.

Foi então que a BSC publicou os resultados de um estudo no qual procuraram medir as reatividades de vários minérios face as seguintes reações^(6,17):

- de redução do minério natural (medida direta da reatividade face a uma reação de redução pelo CO, portanto, a uma reação do tipo sólido-gás);

- de redução do minério calcinado (medida indireta da reatividade face a uma reação de calcinação, portanto, a uma segunda reação do tipo sólido-gás);
- de formação do ferrito de cálcio (medida direta da reatividade face a uma complexa reação química com o CaO, portanto, a uma reação de formação do ferrito de cálcio, possivelmente líquido, seguida de outra com esse líquido ferrítico para formar ferrito sólido, isto é, de reações do tipo sólido-líquido).

É óbvio que a segunda dessas reações tinha por finalidade avaliar a adequação dos vários minérios para atuarem como partículas nucleantes e comporem por conseguinte a parte não-fundida do sinter e a terceira a de avaliar a adequação dos mesmos minérios para atuarem como partículas aderentes e comporem por conseguinte a parte fundida do sinter. A primeira serviu para mostrar que a sequência ou ordem da redutibilidade dos vários minérios não é necessariamente a mesma antes e após uma calcinação.

Os resultados de Busby & Fray⁽¹⁷⁾ para a redutibilidade após a calcinação e para a reatividade face a reação de formação do ferrito, comparados com a redutibilidade do minério natural, estão mostrados nas Figuras 3.53.

Delas se depreende que

- 1) alguns minérios, notavelmente australianos ou indianos, têm tendência a apresentar maior redutibilidade enquanto outros têm tendência a apresentar menor redutibilidade após a calcinação. O efeito na diminuição da redutibilidade é um pouco menos pronunciado que no seu aumento.
- 2) os vários minérios se dispõem em duas sequências lineares paralelas no que se refere

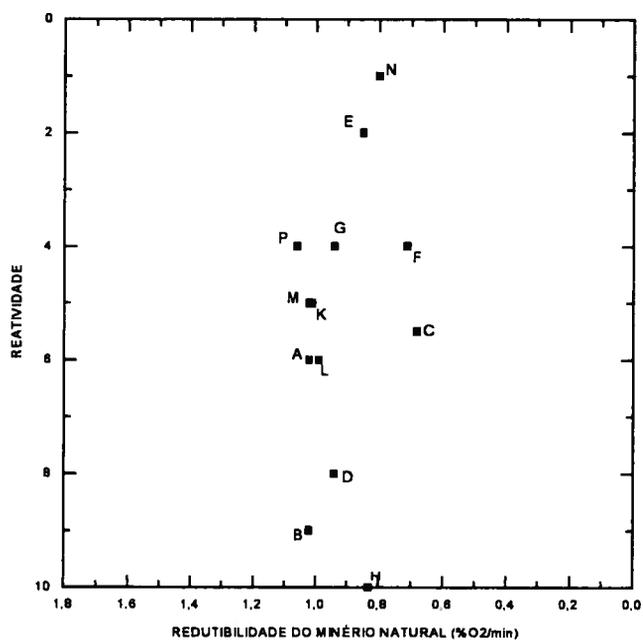
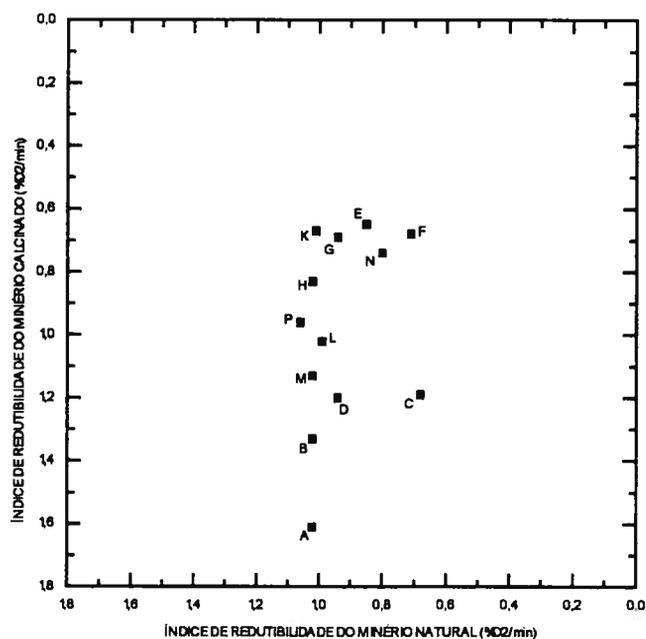


Figura 3.53 - Relação funcional entre a redutibilidade após a calcinação (a) e a reatividade face a reação de formação do ferrito (b) em relação a redutibilidade do minério natural, todas elas medidas em pequenas partículas de vários tipos constitucionais e estruturais de minérios de ferro^(6,17).

dependência da reatividade face a reação de formação do ferrito com a redutibilidade do minério natural (aqui tomada como uma medida indireta e recíproca do tamanho do grão do minério). Uma das sequências é mais reativa, face a reação de formação do ferrito, do que a outra.

Nos dois casos é muito difícil relacionar o comportamento observado com a caracterização constitucional e microestrutural dos minérios. Busby & Fray⁽¹⁷⁾ reconhecem explicitamente essa dificuldade e Goldring & Fray⁽⁶⁾ nada comentam sobre o assunto, demonstrando que eles não fizeram qualquer progresso na interpretação desse fenômeno.

A Figura 3.54 apresenta a redutibilidade após a calcinação e para a reatividade face a reação de formação do ferrito. Ela mostra que a grande maioria dos minérios se comporta de uma maneira regular, isso é, quando supostamente diminui o grão, aumenta a redutibilidade após a calcinação e a reatividade face a reação de formação do ferrito. Existem, no entanto, importantes desvios desse comportamento regular, que levaram Goldring & Fray⁽⁶⁾ a classificar os minérios para

- atuarem como partículas nucleantes se apresentarem alta redutibilidade após a calcinação;
- atuarem como partículas aderentes se apresentarem baixa redutibilidade após a calcinação;
- serem utilizadas em sinterização de baixa temperatura se forem muito reativos;
- serem utilizadas em sinterização de alta temperatura se forem pouco reativos.

Como existem redutibilidades e reatividades intermediárias seriam nove as possibilidades de classes de classificação de minérios para a sinterização. Mas, na realidade, Goldring & Fray⁽⁶⁾ encontraram, no universo de minérios por eles estudados, TABELA III.10, apenas seis classes

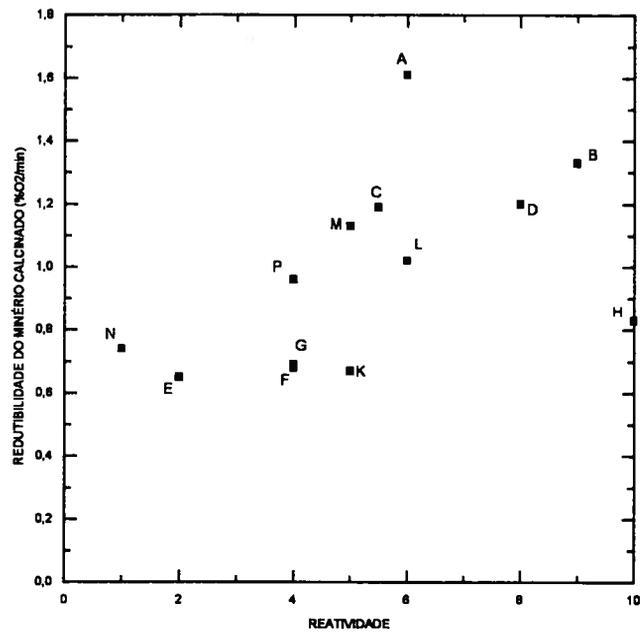


Figura 3.54 - Relação entre a redutibilidade após a calcinação e a reatividade face a reação de formação do ferrito para pequenas partículas de vários tipos constitucionais e estruturais de minérios de ferro⁽⁶⁾.

efetivamente preenchidas, TABELA III.20. A análise mais detalhada desta tabela, Figura 3.55, tendo em vista os critérios que nortearam a sua formulação -- redutibilidade do minério calcinado e reatividade da reação de formação do ferrito -- face a natureza das reações de aglomeração que ocorrem no processo, mostra que essas classes podem ser colocadas em três categorias como segue:

I	A//AT
II	A//AT/RT
III	A//AT/RT
IV	A _N //AT/RT
V	N//AT/RT
VI	N//BT (ou eventualmente, A//AT/RT)

onde A significa partículas aderentes, N partículas nucleantes, AT sinterização a alta temperatura e BT sinterização a baixa temperatura. Como se vê, a primeira categoria representa minérios de baixa redutibilidade, que só podem ser usados como partículas aderentes. A segunda, minérios que podem ser usados como partículas nucleantes e aderentes na sinterização a alta e baixa temperatura, embora a classe V seja especialmente apta a ser utilizada como partículas nucleantes, devido a sua alta redutibilidade. Finalmente, a terceira categoria representa minérios que são especialmente aptos a atuar como partículas nucleantes na sinterização a baixa temperatura, em virtude de serem simultaneamente muito redutíveis e excessivamente reativos na formação de ferritos.

Analisando a classificação de Goldring & Fray⁽⁶⁾ do ponto de vista dos minérios especificamente aptos a servirem como partículas nucleantes, principal objeto desta tese, se vê que eles se resumem às duas últimas categorias acima, que podem ser reescritas como segue:

TABELA III.20 - CORRELAÇÃO ENTRE A REATIVIDADE E REDUTIBILIDADE E O USO
DOS MINÉRIOS⁽⁶⁾.

Grupo	Minério	Propriedades	Uso
I	N	Baixa redutibilidade.	Minérios com baixo desempenho na sinterização. Só devem ser usados como finos aderentes e mesmo assim devem ser fortemente reagidos no processo.
	E	Baixa reatividade.	
II	G	Baixa redutibilidade.	Minérios apropriados para atuarem como finos aderentes e por conseguinte como formadores de matriz. Pouco indicados para serem usados como nucleantes.
	F	Moderada reatividade.	
	K		
III	H	Baixa redutibilidade. Extremamente reativo.	Possivelmente um bom minério para sinterização em baixa temperatura quando usado como fino aderente
IV	M	Moderada redutibilidade.	Minérios com bom desempenho na sinterização. Apropriados para serem usados como finos aderentes devido a alta reatividade, mas também, se usados com nucleantes, dão uma boa contribuição para a redutibilidade do sinter.
	L	Moderada a alta reatividade.	
	C		
	P		
V	A	Muito alta redutibilidade. Alta reatividade, fusível.	Darão excelente material nucleante
VI	D	Alta redutibilidade.	Minérios mais indicados para serem usados como partículas nucleantes. A reatividade é alta e o seu controle pode ser difícil. Minério bom para sinterização em baixa temperatura
	B	Extremamente reativos.	

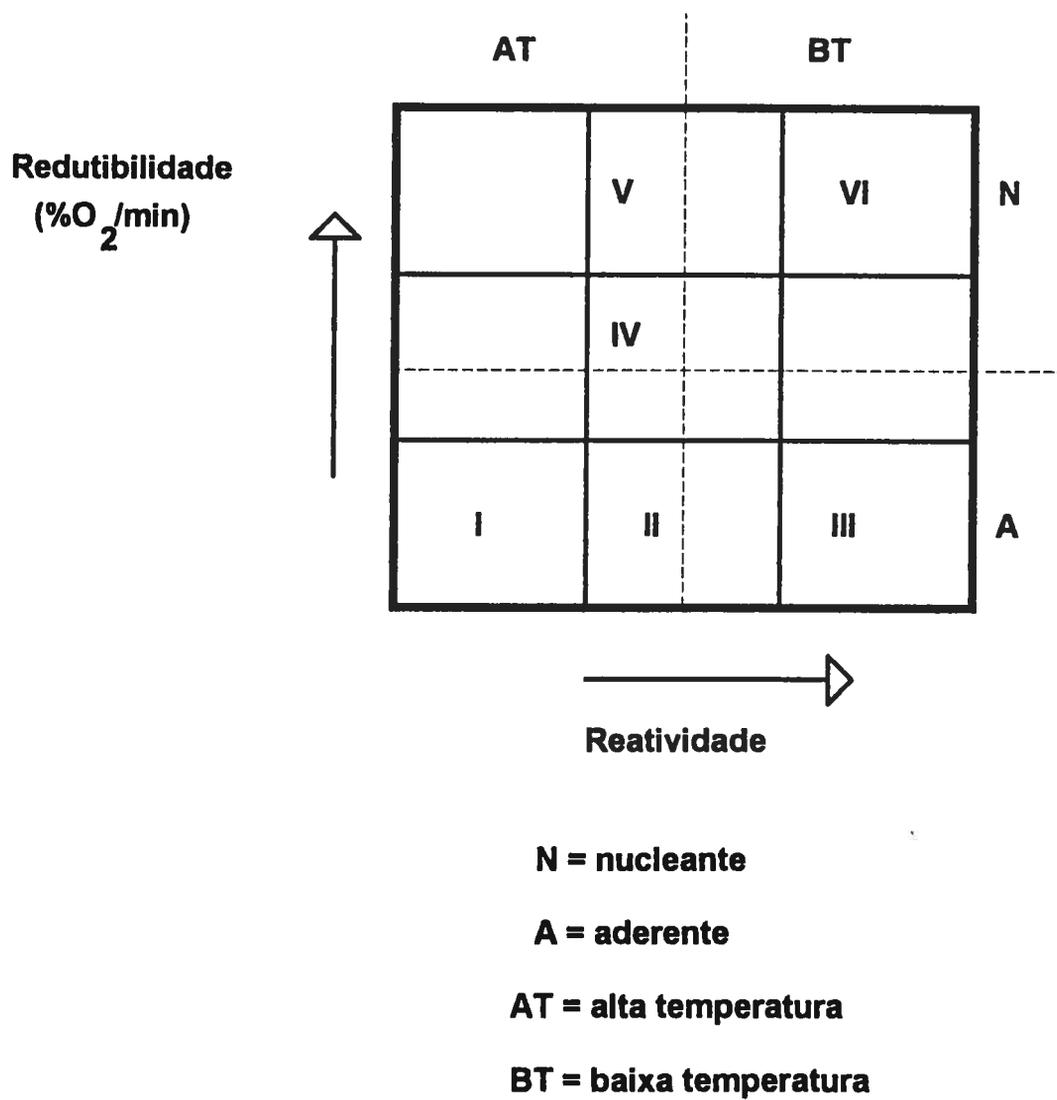


Figura 3.55 - Esquema representativo da correlação entre reatividade e redutibilidade e o uso dos minérios⁽⁶⁾.

Sinterização	Classes	Minérios
Alta temperatura	V e IV	A, C, M, L, P
Baixa temperatura	V, VI e IV	A, B, D, C, M, L, P

onde as classes e os minérios individuais em cada classe estão citados em ordem decrescente de sua redutibilidade e, por conseguinte, de preferência para serem usados como partículas nucleantes. É interessante notar que destes sete minérios, um é neutro e especular, portanto podendo ser possivelmente originário do Quadrilátero Ferrífero, e quatro aluminosos, portanto possivelmente australianos e indianos.

A partir da análise química dos minérios estudados por Goldring & Fray⁽⁶⁾, estes foram classificados segundo o critério de classificação de minério de ferro usado pela CVRD. Foi obtido o seguinte resultado: minérios do tipo A (B, D, K e S), minérios do tipo A' (A, C, H, M e T), minério do tipo A_G (G) e minérios do tipo C (N e V).

Sinterização	Classes	Minérios
Alta temperatura	V e IV	Tipo A' e L, P ^(*)
Baixa temperatura	V, VI e IV	Tipos A, A' e L, P ^(*)

(*) Minérios cujas características químicas e estruturais não estão citadas no artigo de Goldring & Fray⁽⁶⁾.

Goldring & Fray⁽⁶⁾ não puderam apresentar resultados experimentais industriais e pilotos que comprovassem a veracidade e a utilidade de sua classificação de minérios para sinterização, particularmente na sinterização a baixa temperatura. Na realidade, eles realizaram ensaios numa instalação piloto, cujas principais condições são mencionadas na página 55. O sinter produzido nesses experimentos foi descrito como sendo do "tipo tradicional, com baixo teores

de ferritos aciculares", portanto de alta temperatura. Nesses ensaios eles puderam constatar que:

- 1) a redutibilidade do minério após a calcinação afeta diretamente a redutibilidades do sinter, que aumenta quando aquela aumenta (com coeficiente de correlação $R = 0,54$), Figura 3.56;
- 2) a reatividade do minério na reação de formação de ferrito não pode, pelo contrário, ser diretamente relacionada às propriedades do sinter. Essa falta de relação foi atribuída ao efeito da distribuição granulométrica diversa dos minérios, que parece predominar e controlar a reatividade final do minério.

Não obstante, parece haver uma relação inversa entre a reatividade do minério e a quantidade de hematita relíquia (HO), para os sinteres de cada série (com coeficientes de correlação $R = -0,64$ para os minérios neutros e $R = -0,62$ para os aluminosos) e mesmo globalmente (com coeficientes de correlação $R = -0,59$), Figura 3.7, e também com a quantidade de hematita total (HT) (com coeficiente de correlação $R = -0,45$), Figuras 3.57.

O grande problema com os resultados de Goldring & Fray⁽⁶⁾ é que estes autores, além de fornecerem dados incompletos relativamente a vários minérios, não fornecem a distribuição granulométrica dos vários tipos de minério, tornando inútil, por exemplo, a verificação, por meio da medida da sua redutibilidade após a calcinação e da sua reatividade face à reação de formação de ferrito, de que um minério seria apropriado para atuar como nucleante a partir do momento que ele não possua substancial quantidade de partículas acima de 1 mm. Mesmo a interpretação dos resultados de seus experimentos piloto fica muito prejudicada por essa omissão.

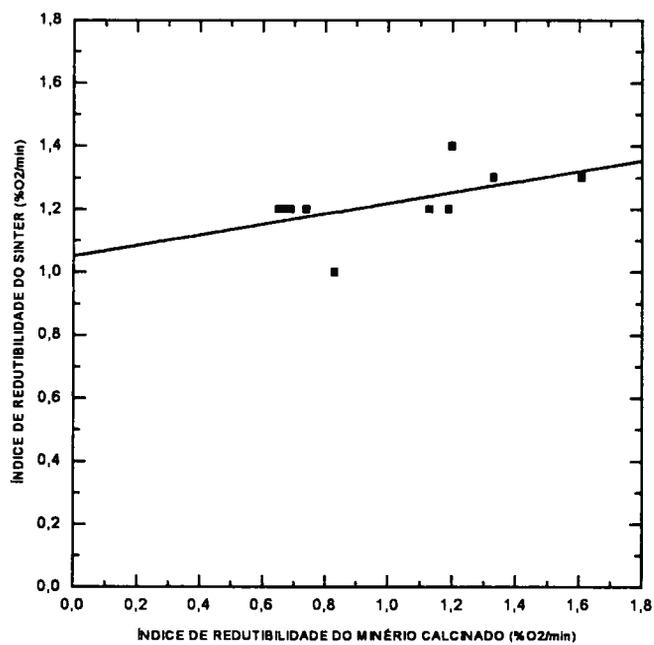


Figura 3.56 - Correlação entre a redutibilidade do minério após a calcinação e a redutibilidades do sinter⁽⁶⁾.

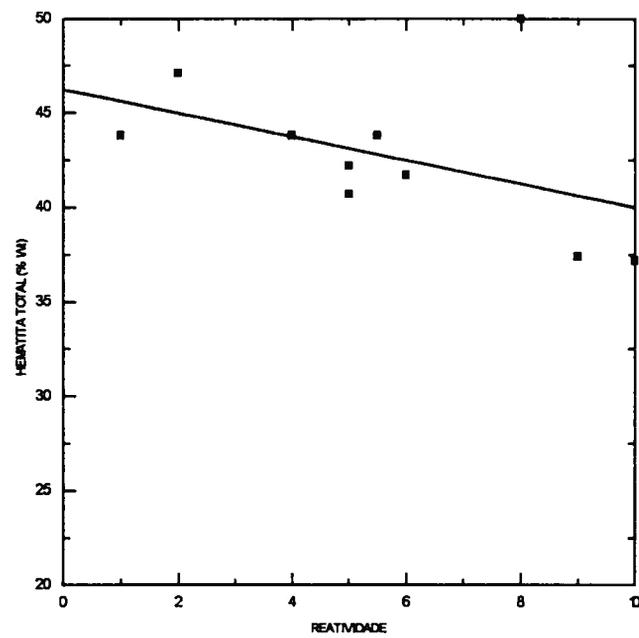


Figura 3.57 - Correlação entre a hematita total reatividade do minério face a reação de formação de ferrito⁽⁶⁾.

Finalmente as Figuras 3.58 e 3.59 apresentam as variações absoluta e relativa da redutibilidade devida a calcinação prévia dos minérios, para tempo entre 2 a 3 min, a 1300°C. Examinando-se a variação relativa, Figura 3.59, se observa que alguns minérios, notadamente australianos e indianos, têm tendência a apresentar maior redutibilidade enquanto outros têm tendência a apresentar menor redutibilidade após a calcinação. Em geral, o efeito na diminuição da redutibilidade é um pouco menos pronunciado que no seu aumento.

Observando a variação absoluta, Figura 3.58, se nota que as variações acima apontadas podem reverter a ordem de redutibilidade dos minérios originais, "in natura". Assim, por exemplo, um minério que "in natura" é acentuadamente mais redutível que outro, pode, após a calcinação, ser menos redutível que esse outro. Esse fato, se confirmando, é de extrema importância na avaliação laboratorial de minérios para constituírem a parte não fundida do sinter.

No entanto, um exame mais criterioso dos dados de Goldring & Fray⁽⁶⁾ mostra que (1) os minérios aluminosos (possivelmente australianos e indianos) tendem todos a ter a sua redutibilidade aumentada, Figura 3.60; (2) os minérios neutros, com exceção do minério D, tendem todos a ter a sua redutibilidade diminuída e (3) os demais minérios, não classificados, tendem a apresentar pouca variação na sua redutibilidade, em geral, decrescendo pouco. As linhas cheia e pontilhada mostradas no gráfico delimitam a região para minérios que apresentam os mesmos índices de redutibilidade antes e após a calcinação.

3.5.1 Critérios para a avaliação técnica de minérios para compor a parte não fundida do sinter.

O problema central subjacente a este trabalho é o estabelecimento de critérios para a seleção de minérios para atuarem como partículas nucleantes no sinter. A revisão da literatura aponta

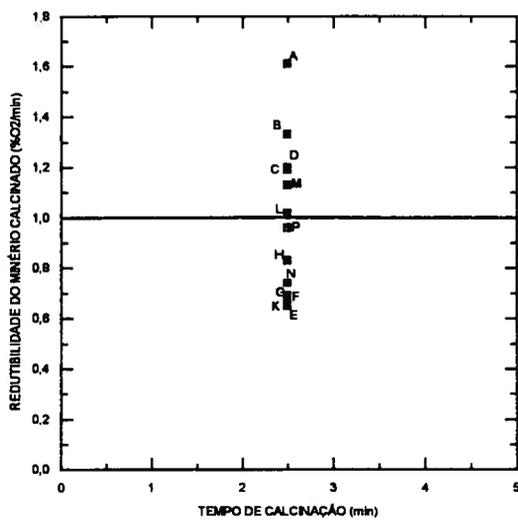


Figura 3.58 - Variações absoluta da reductibilidade devida a calcinação prévia de vários minérios, para tempo entre 2 a 3 min, a 1300°C ⁽⁶⁾.

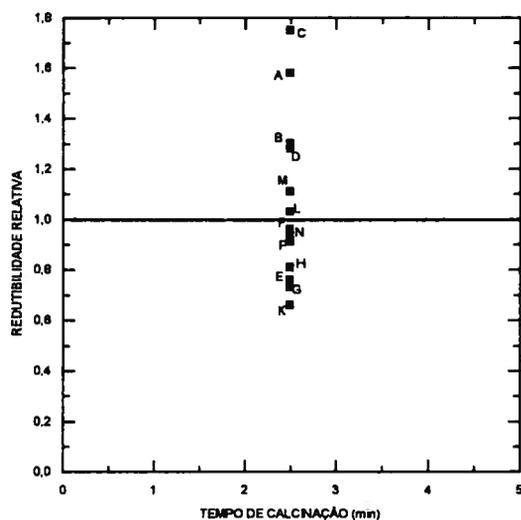


Figura 3.59 - Variações relativa da reductibilidade devida a calcinação prévia de vários minérios, para tempo entre 2 a 3 min, a 1300°C ⁽⁶⁾.

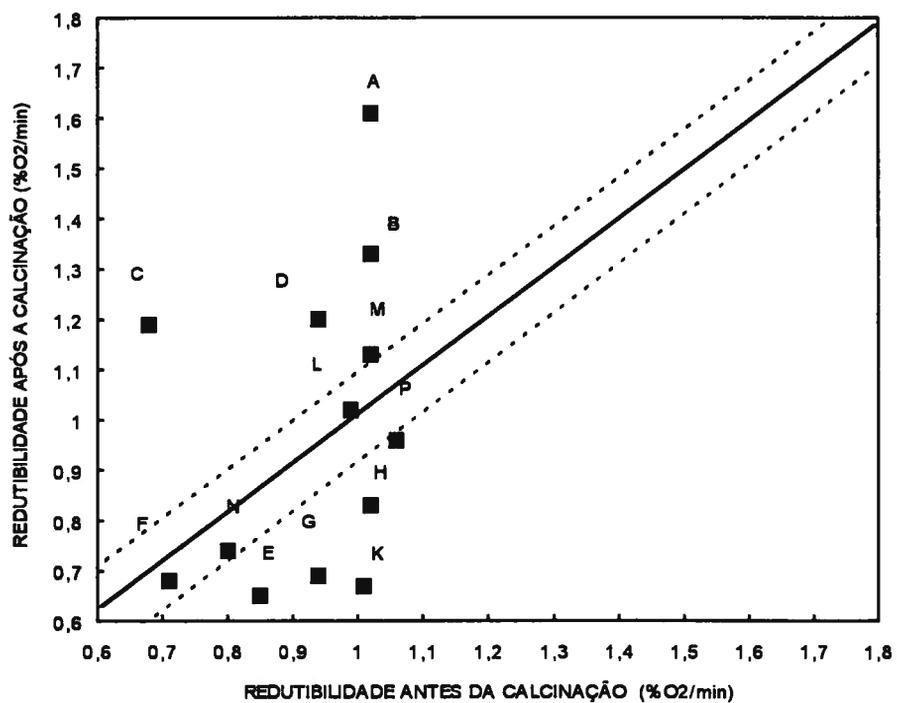


Figura 3.60 - Relação entre a redutibilidade após e antes a calcinação prévia de vários minérios, para tempo entre 2 a 3 min, a 1300°C ⁽⁶⁾.

três possibilidades distintas para a avaliação técnica de minérios para esta finalidade, conforme o minério seja avaliado "in natura", calcinado ou inserido no sinter, TABELA III.21. Evidentemente, a complexidade da avaliação cresce quando se sai dos ensaios e determinações de rotina do minério "in natura" para passar para os ensaios e determinações especiais neste minério ou no minério calcinado e finalmente para o estudo experimental das características e comportamento do minério quando ele forma a parte não fundida do sinter. Para o minério "in natura" e calcinado os ensaios e determinações são laboratoriais e para o minério inserido no sinter o trabalho experimental deve ser realizado em escala piloto, ou eventualmente industrial, o que por si só já explica a crescente complexidade da avaliação.

Dos ensaios normalmente utilizados para a caracterização destes minérios :

- 1) A análise granulométrica, realizada nos minérios naturais, tem o intuito de determinar a quantidade de partículas maiores que 1,0 mm e como estas estão distribuídas. Estas partículas, que constituirão o núcleo das partículas na mistura de sinterização e posteriormente do sinter, influirão inicialmente na permeabilidade do leito, no rendimento e conseqüentemente na produtividade, e na seqüência, na estrutura do sinter e portanto nas suas propriedades metalúrgicas;
- 2) A análise química, realizada nos minérios naturais, pode ser usada para prever como estes reagem com outras substâncias durante as reações de aglomeração. Para esta finalidade duas determinações têm um particular interesse
 - a) O teor de Al_2O_3 que, em geral, indica o aumento da fusibilidade do minério (veja Figuras 3.5 e 3.41) e conseqüentemente a diminuição da fração volumétrica de minério original residual no produto final (veja item 3.4 Figuras 3.7 e 3.57), e

TABELA III.21 - CRITÉRIO PARA SELEÇÃO DE MINÉRIOS PARA ATUAREM COMO PARTÍCULAS NUCLEANTES NO SINTER

Material examinado	Caracterização	Comportamento
Minério natural	<ul style="list-style-type: none"> • Análise química, particularmente teor de Al_2O_3 e PF • Análise granulométrica 	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência mecânica de minério de granulado • Susceptibilidade à desintegração de minério granulado • Redutibilidade de minério granulado
	<ul style="list-style-type: none"> • Porosidade • Estrutura dos poros 	<ul style="list-style-type: none"> • Ensaio termogravimétrico e DTA da reação de desidratação • Resistência mecânica de minério fino(*) • Susceptibilidade à desintegração de minério fino(*) • Redutibilidade de minério fino • Reatividade na reação com a cal para a formação de ferrito • Reatividade na reação com a escória ferrítica
Minério calcinado	<ul style="list-style-type: none"> • Porosidade • Estrutura dos poros • Exame microscópico 	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência mecânica de minério fino • Susceptibilidade à desintegração de minério fino • Redutibilidade de minério fino
Sinter contendo resíduos do minério <ul style="list-style-type: none"> • piloto • industrial 	<ul style="list-style-type: none"> • Porosidade do sinter • Mineralogia do sinter 	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimento • Produtividade • Resistência mecânica • Susceptibilidade à desintegração • Redutibilidade

(*) Esses ensaios não têm sido usados para minérios finos, segundo a literatura consultada pelo autor, mas como foram utilizados no presente trabalho, fornecendo novas informações a respeito do comportamento dos minérios finos naturais e calcinados, foram incluídos na tabela.

b) A perda ao fogo (PF), que determina, grosso modo, a porosidade e principalmente a estrutura dos poros, tanto do minério natural quanto calcinado, e conseqüentemente o efeito destas na reatividade (veja item 3.3.3 Figura 3.5) e redutibilidade (veja item 3.4 Figuras 3.51).

Dos ensaios normalmente utilizados para a avaliação do comportamento de minérios "in natura":

- 1) A avaliação da resistência mecânica, da susceptibilidade à desintegração e da redutibilidade, realizada em minério granulado da mesma procedência que o minério fino para sinterização, que são usualmente os únicos resultados disponíveis, não parecem ser de muita utilidade para a seleção de minérios que constituirão as partículas nucleantes, já que não existem resultados e critérios que associem os índices dessa avaliação com o desempenho do minério como partículas nucleantes no processo de sinterização.
- 2) A avaliação da resistência mecânica e da susceptibilidade à desintegração, realizada em minério fino para sinterização, não consta da literatura consultada pelo autor e a avaliação da redutibilidade, também realizada em minério fino para sinterização, segundo os dados de Goldring & Fray⁽⁶⁾, parece ser de utilidade duvidosa na seleção de minérios finos para agirem como partículas nucleantes para a sinterização.

Um dos objetivos desse trabalho é verificar a utilidade dessas determinações para tal seleção.

Dos ensaios especiais de caracterização de minérios "in natura", calcinado e no sinter:

1) A avaliação da porosidade e da estrutura dos poros, primeiro no minério "in natura" e depois no calcinado ou inserido no sinter, tem o intuito de indicar a influência dos poros na resistência mecânica, susceptibilidade à desintegração e na redutibilidade. Assim foi observado que:

a) No que se refere à porosidade e estrutura dos poros dos minérios naturais e calcinados:

- Tanto os minérios anidros quanto os hidratados apresentam uma redução na porosidade total após a calcinação que pode variar de 5 a 25 % dependendo da natureza geológica do minério.
- Os minérios anidros, pouco e medianamente hidratados naturais apresentam nenhum ou baixo volume de poros na faixa 0,01-0,1 μm . Os minérios goethíticos apresentam grande volume de poros nesta faixa. Esses poros muito finos são eliminados na calcinação.
- Os minérios anidros e hidratados naturais apresentam distribuições variadas de volume de poros na faixa 0,1-100 μm . Para os minérios goethíticos a calcinação aumenta o volume de poros nesta faixa .

b) A estrutura dos poros afeta a resistência mecânica e a susceptibilidade à desintegração, já que os poros de pequeno diâmetro (isto é, poros presumivelmente menores que 0,01 μm) provocam elevada concentração de tensão e assim, mesmo quando o minério é submetido a pequenos esforços, esses poros, que se comportam como "fissuras", são propagados provocando a fratura do minério.

Os minérios goethíticos são os que apresentam mais este fenômeno quando reduzidos a baixa temperatura;

c) No que se refere redutibilidade dos minérios naturais, calcinados e inseridos no sinter:

- A redutibilidade dos minérios naturais e calcinados é favorecida quando estes apresentam poros entre 0,1 e 1,0 μm . Quando os poros têm diâmetro muito pequeno, menor que 0,1 μm , a passagem do fluxo gasoso, durante a redução, é dificultada prejudicando a redutibilidade. Para poros com diâmetro maior que 1,0 μm a redutibilidade é prejudicada em função da menor área superficial.
- A redutibilidade do sinter aumenta com o aumento do volume de poros das partículas nucleantes calcinadas (aumenta para os tipos B, A e A', nesta ordem) Este efeito é da ordem de 12% (veja Figura 3.3.46).

2) O exame microscópico, realizado no minério calcinado, tem o intuito de determinar a distribuição e tamanho dos poros e particularmente a presença, distribuição e tamanho de fissuras. Assim, Costa Pereira⁽¹⁸⁾ determinou que

- a) Minérios mais hidratados apresentam mais poros criados pela evaporação da água de hidratação do que os menos hidratados;
- b) Minérios metassomáticos anidros apresentam ligeira separação dos contornos de grão e algumas fissurações e minérios goethíticos apresentam grandes fissurações.

Como estas observações foram feitas em apenas três minérios (MBR, metassomático anidro; Alegria, supergênico hidratado e Robe River, goethítico), parece ainda existir a necessidade de se realizar um estudo microscópico mais completo e sistemático do efeito da desidratação na estrutura dos poros e particularmente na formação de fissuras nos vários tipos de minério.

- 3) O exame mineralógico, realizado no sinter, tem o intuito de identificar como os diferentes tipos de minérios reagem com a escória líquida formada na camada aderente, ao longo da sinterização. Os núcleos formados por minérios compactos são sensivelmente menos atacados que os núcleos porosos.

Dos ensaios especiais para a avaliação do comportamento de minérios "in natura":

- 1) O ensaio termogravimétrico e a DTA da reação de desidratação têm o intuito de determinar a cinética da reação de desidratação. Como foi verificado que, para partículas de até 8 mm, a remoção da água combinada, a 800°C, se dá em menos de 1 minuto (veja TABELA III.13), não há, do ponto de vista prático, necessidade de se preocupar com este aspecto do problema.
- 2) O ensaio de redutibilidade tem o intuito de verificar a redutibilidade e o comportamento durante a redução a baixa e alta temperatura;
 - a) No minério "in natura", mostrando que a medida da redutibilidade dos minérios serve para mostrar que a sequência ou ordem da redutibilidade dos vários minérios não é necessariamente a mesma antes e após uma calcinação. E que a redução dos minérios depende da porosidade e da estrutura dos poros. Minérios com poros muito finos apresentam menor redutibilidade (veja Figuras 3.12 e 3.60);
 - b) No minério calcinado, mostrando que a redutibilidade do minério calcinado não é a mesma, podendo aumentar em alguns casos e diminuir em outros, nem apresenta a mesma ordem apresentada pelos minérios naturais (os minérios australianos ou indianos, têm tendência a apresentar maior redutibilidade enquanto outros têm tendência a apresentar menor redutibilidade após a calcinação). E que a redução dos minérios calcinados depende da porosidade e da estrutura dos poros após a calcinação. Durante este ensaio ocorre uma mudança na distribuição dos poros, que vai depender da

natureza geológica do minério, este fato pode favorecer ou dificultar a redutibilidade do minério, aumentando-a ou diminuindo em relação ao minério "in natura" (veja Figuras 3.51 e 3.58);

- 2) O ensaio de reatividade na reação com a cal para a formação de ferrito, que tem o intuito de determinar a quantidade e a cinética de formação de ferrito, mostra que essa reatividade depende, entre outros, dos seguintes fatores: tamanho do grão de hematita ou dos minerais hidratados de ferro, do teor de Al_2O_3 (argila) e da perda ao fogo do minério.

De uma maneira geral, a fusibilidade pode ser considerada como resultando de elevada reatividade tanto na reação de formação de ferrito quanto na de dissolução da hematita (e dos demais minerais portadores de ferro) na escória ferrítica (ou silicatada) líquida.

Do ponto de vista da parte não fundida, quanto maior a reatividade (ou a fusibilidade) menor será a fração volumétrica de minério original residual no produto final (veja Figuras 3.7 e 3.57). Assim, minérios goethíticos, aluminosos e com elevado teor de álcalis, por serem muito fusíveis, quando usados como nucleantes, devem ser sinterizados a baixa temperatura.

- 3) O ensaio de reatividade na reação com a escória ferrítica, com o intuito de determinar a penetração da escória ferrítica, a desagregação do minério e a formação da hematita granular, mostra que
 - a) A formação da hematita granular ocorre de forma diferenciada em função do tipo de minério. Minérios do tipo A' são indicados para a formação de hematita granular na sinterização a baixa temperatura; minérios tipo B só apresentam hematita granular nestes ensaios a temperaturas da ordem de 1350°C. A penetração da escória ferrítica é maior para os minérios do tipo A', devido a fina granulação e poros. Assim ocorre uma maior assimilação e dispersão deste tipo de minério quando a sinterização é feita a

temperaturas mais baixas, influenciando na resistência mecânica do sinter quando usado como partícula nucleante.

Dos ensaios normalmente utilizados para avaliar o desempenho de minérios no processo de sinterização, seja pela avaliação da sua presença e quantidade na variação dos índices operacionais seja nos índices de qualidade do sinter produzido, e, mais particularmente, no caso específico de experimentos especialmente projetados para tal, para avaliar a influência de minérios nucleantes na variação dos índices operacionais e dos minérios inseridos no sinter nos índices de qualidade deste:

- 1) O rendimento diminui com o aumento da perda ao fogo, seja diretamente seja em função do aumento de poros no sinter, e da fusibilidade do minério nucleante, (veja Figura 3.37);
- 2) A produtividade diminui com o aumento da perda ao fogo e da fusibilidade do minério nucleante (veja Figuras 3.7 e 3.38 e TABELA III.14). Adicionalmente, a produtividade diminui com o aumento da quantidade de partículas aderentes.
- 3) O ensaio de resistência mecânica mostra que a resistência do sinter depende da resistência do minério após a calcinação.
 - a) A resistência mecânica do sinter diminui com o aumento da perda ao fogo do minério nucleante (veja Figura 3.40, e TABELA III.16).
 - b) Ademais, ocorre uma diminuição da resistência mecânica com o aumento da quantidade de partículas aderentes (TABELA III.16).
- 4) O ensaio de desintegração mostra que o RDI do sinter depende da natureza geológica partículas nucleantes calcinadas e da quantidade e teor de alumina na parte fundida do sinter.

- a) De uma maneira geral, a reatividade aumenta com a diminuição do tamanho de grão (veja Figura 3.54).

- b) Também de uma maneira geral, a fusibilidade aumenta com o teor de Al_2O_3 do minério (veja Figuras 3.5 e 3.41).

- c) Devida a excessiva reatividade, os minérios limoníticos podem fundir muito intensamente, prejudicando os índices de qualidade do sinter. Nessa circunstância, no entanto, quando necessário, esta excessiva fusibilidade pode ser controlada seja pela adição de minério do tipo B (primeira mistura clássica japonesa, veja item 3.3.3) seja, mais facilmente, pela adição de quartzo ou dunito fino finos à mistura de sinterização.

- d) Minérios metassomáticos degradam menos que os supergênicos (veja Figura 3.44) e, dentro de cada um desses grupos geológicos, minérios mecanicamente mais resistentes favorecem a diminuição deste índice (veja Figura 3.45 e TABELA III.17).

- e) O RDI cresce à medida que aumenta a "fração volumétrica" da parte fundida e aumenta com o aumento do teor de argila.

Os valores numéricos desses resultados parecem indicar que a parte fundida exerce um papel mais importante na determinação do RDI do que a parte não fundida, mas isto não significa que não se deva, conforme as circunstâncias, diminuir o RDI pelo uso de minérios nucleantes metassomáticos.

- 5) O ensaio de redutibilidade mostra que a redutibilidade do sinter depende da sua porosidade e do tamanho de grão da hematita e dos demais constituintes portadores de ferro (veja Figura 3.6).

- a) A redutibilidade aumenta com o aumento do volume de poros nas partículas nucleantes calcinadas e com o aumento do volume de ferrito de cálcio acicular (veja Figuras 3.46 e 3.47).
- b) A redutibilidade diminui com o aumento do tamanho de grão, este efeito sendo especialmente notado nos minérios metassomáticos (veja Figura 3.48 e TABELA III.18).

CAPÍTULO 4: MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentam-se os métodos experimentais e equipamentos utilizados nesse trabalho e mais particularmente os resultados que permitiram o acerto das condições experimentais utilizadas nos ensaios de resistência mecânica, desintegração e redutibilidade dos minérios de ferro finos, naturais e calcinados.

4.1 Organização do Estudo

Foi visto que os sinteres de minério de ferro se compõem de duas partes, uma solidificada a partir do material -- minérios, retorno, fundentes, aditivos e cinzas do combustível sólido -- que se funde durante o processo e outra formada pelo minério (e em menor escala, retorno, fundentes e aditivos) que não é assimilado e apenas se calcina durante o processo. Foi visto que o controle metalúrgico do processo envolve então dois tipos de ações, o acerto da composição química da parte fundida pela adição de SiO_2 e particularmente CaO e MgO e a seleção do minério que compõe a parte não-fundida. Finalmente, foi visto que ao se efetuar essa seleção deve-se levar em conta que o comportamento mecânico e metalúrgico dos minérios que formam a parte não-fundida, no estado em que eles se apresentam no sinter, isto é, calcinados, não é necessariamente o mesmo que eles apresentam no estado natural e portanto diverso daquele em que eles são mais frequentemente avaliados quando de sua aquisição.

Assim, esse trabalho tem por finalidade principal verificar o efeito da calcinação no comportamento mecânico e metalúrgico da fração mais grossa do minério de ferro fino para sinterização, que irá constituir a parte não-fundida dos sínteres.

A sua estratégia geral é pois muito simples. Após se obter amostras dos tipos representativos de minérios de ferro para sinterização, submetê-las a uma avaliação do seu comportamento mecânico e metalúrgico, calciná-las e finalmente submeter as amostras calcinadas a mesma avaliação que foi feita com o minério natural, não calcinado.

O maior problema nessa estratégia está no desenvolvimento de procedimentos experimentais para o tratamento de calcinação, ensaios de resistência mecânica, desintegração e redução que reproduzam as condições encontradas na indústria.

Para o tratamento térmico de calcinação, à semelhança do que ocorreu com os ensaios de avaliação da carga dos altos fornos e demais aparelhos de redução, existem dois caminhos distintos que podem ser seguidos.

No primeiro procurar-se-ia desenvolver um tratamento térmico de calcinação que simulasse a calcinação tal como ela se dá no processo de sinterização. As dificuldades desse caminho são bem conhecidas -- (1) o processo de sinterização não é uniforme para as diferentes práticas nem para uma mesma prática. Isto torna difícil a definição das condições padrão que seriam adotadas para o tratamento, quais sejam, o perfil de temperatura e a variação da composição do gás redutor ou potencial de oxigênio ao longo desse perfil e (2) existiriam grandes dificuldades experimentais para se reproduzir essas condições -- e levaram, no caso dos altos-fornos e outros processos de redução, ao abandono das tentativas de se desenvolver ensaios de avaliação das cargas que simulassem o interior desses aparelhos.

No segundo procurar-se-ia desenvolver um tratamento térmico de calcinação que, embora não reproduzisse integralmente mas apenas genericamente as condições existentes nos processos industriais, teria a virtude de fazer aflorar nos vários tipos de minérios os fenômenos físicos e químicos associados à calcinação e pudesse evidenciar com clareza as diversas respostas comportamentais dos vários tipos de minérios face a esses fenômenos. Foi esse o caminho o que se revelou mais prático no caso dos ensaios das cargas metálicas para os altos fornos e demais processos de redução.

Assim, ao se adotar o segundo caminho, deve-se, por uma questão de conveniência experimental, decidir-se por um simples ensaio de calcinação, ao ar livre. Resta, no entanto decidir sobre o ciclo de temperatura. Como se verá, a escolha deste ciclo esta intimamente associada ao tipo de forno disponível para ensaio. Uma alternativa seria a de se adotar um ciclo presumivelmente típico medido ⁽¹⁹⁾ ou mesmo um ciclo presumivelmente perfeito para a condução do processo⁽²¹⁾. Para isso ter-se-ia que usar um forno que permitisse uma rápida variação da temperatura em função do tempo, como o forno de infra-vermelho. Essa alternativas teria ainda alguns dos problemas de uma simulação do processo, discutido acima.

A outra alternativa seria a de se utilizar ciclos de calcinação com durações pré-determinadas, e possivelmente crescentes, do patamar de temperatura máxima. Neste caso, de novo seria conveniente que se utilizasse um forno que permitisse uma rápida variação da temperatura em função do tempo, tal como o forno de infra-vermelho, de modo a se poder ter um controle preciso das taxas de aquecimento e resfriamento. Mas, na ausência de um tal equipamento, também poder-se-ia usar um forno mais convencional, mantido na temperatura de ensaio, no qual se inseriria a amostra. Essa inserção provoca uma queda de temperatura, cujo valor e duração dependerá da razão das massas térmicas da amostra e do forno. Assim esta técnica, embora não permita o controle das taxas de aquecimento e resfriamento da amostra, permite, desde que haja uma escolha correta da razão das massas térmicas da amostra e do forno, um

controle adequado da temperatura e da duração do patamar de temperatura máxima. A sua aplicação só é problemática para os ensaios de curta duração, em função da intensidade e duração da queda de temperatura. Uma vantagem da segunda alternativa, qual seja, a de se utilizar um ciclo de temperatura com um patamar de temperatura máxima, seria a de explorar, e eventualmente melhor evidenciar, os fenômenos físicos e químicos provocados pela calcinação nos minérios.

Assim, levando-se em conta a não imediata disponibilidade de um forno de infra-vermelho e a intenção de se explorar o mais amplamente possível os fenômenos físicos e químicos associados à calcinação e o comportamento dos vários minérios face a esses fenômenos optou-se nesse trabalho pela segunda alternativa.

A questão dos procedimentos que seriam adotados para os ensaios mecânico, de desintegração e de redução do minério natural e calcinado é diferente. Esses ensaios já foram desenvolvidos e padronizados e são extensivamente utilizados na indústria para minérios granulados, sinteres e pelotas. Como esses minérios granulados e aglomerados são maiores do que 5 mm, esses ensaios foram desenvolvidos para ser aplicados a amostras de ensaio compostas por partículas maiores que 10 mm (normas ISO e JIS). O problema é que o minério fino para a sinterização ("sinter feed") é todo ele, pelo menos nominalmente, menor do que 5 mm e não pode fornecer partículas no tamanho necessário para compor as amostras de ensaio prescritas nos vários ensaios. Para resolver este problema nota-se na literatura duas tendências:

- pesquisadores australianos, Bristow et al.⁽¹⁹⁾, determinaram a redutibilidade em minérios naturais e calcinados em amostras de ensaio composta por partículas de 2-4 mm, seguindo uma tendência que se nota nesse país de escolher esta faixa como tamanho mais adequado para se estudar o comportamento das partículas nucleantes⁽²²⁾; e

- pesquisadores ingleses, Goldring & Fray⁽⁶⁾, determinaram a redutibilidade dos minérios naturais e calcinados para amostras de ensaios compostas por partículas de 0,71-1,0 mm, seguindo uma tendência que também se nota nesse país de escolher esta faixa como tamanho mais adequado para se estudar o comportamento das partículas nucleantes⁽⁹⁾

Nesta dissertação os ensaios foram realizados utilizando amostras formadas por partículas com tamanho entre 0,5 e 1,0 mm. Essa faixa condiz com a prática inglesa acima referida, mas faz um ajuste para utilizar apenas peneiras da série mais usualmente usada no Japão para a realização de ensaios granulométricos de minério fino para sinterização. Condizente com a redução do tamanho das partículas, reduziu-se também a massa da amostra de ensaio de 500g para 20 - 25g. De resto procurou-se, na realização dos ensaios de determinação da resistência mecânica, da susceptibilidade a desintegração e de redutibilidade, manter-se os equipamentos e procedimentos utilizados nos ensaios ISO, só se afastando destes quando o tamanho das partículas e a massa da amostra exigiam adaptações que não podiam ser feitas com os equipamentos utilizados nos ensaios ISO.

Resolvidos estes aspectos preliminares passa a se expor a seguir, após a descrição da seleção e preparação das amostras de minérios, os métodos e equipamentos utilizados nos experimentos de calcinação e nos ensaios mecânicos e metalúrgicos.

Todas estas considerações resultaram na adoção um plano que teve como objetivo o levantamento do efeito da calcinação na resistência mecânica, susceptibilidade a desintegração e redutibilidade de amostras de seis tipos geológicos representativos dos minérios finos para sinterização utilizados na siderurgia brasileira. Para esclarecer eventuais diferença nos índices dos ensaios de tamboramento, desintegração estática e redução, antes e após a calcinação, programou-se ainda a realização de estudos de caracterização química e estrutural das amostras dos minérios naturais, calcinado e reduzido.

A parte operacional deste estudo foi dividida nas etapas descritas na TABELA IV.1. A Figura 4.1 detalha sequência dos ensaios realizados.

4.2 Seleção e Preparação das Amostras de Minérios de Ferro

Foi visto que os minérios de ferro hematíticos apresentam tipos estruturais diferentes e podem ser classificados pelo seu processo de enriquecimento, tamanho de grão e grau de hidratação. Pela classificação da CVRD os minérios são classificados em supergênicos (ou "marrons"), dos tipos A e A', que apresentam tamanho de grão pequeno, e metassomáticos (ou "azúis"), dos tipos A_G, B, C e C', que apresentam tamanhos de grão pequeno (A_G), médio (B) e grande (C e C'). Para o estudo proposto nesta dissertação, foram selecionados seis tipos diferentes de minérios de ferro, na forma de amostras de "sinter feed", levando em consideração os dois seguintes fatores:

- sua representatividade quanto aos principais tipos da classificação genético-estrutural adotada nesse trabalho, e,
- seu uso na siderurgia brasileira,

mesmo porque esse uso iria determinar a disponibilidade de amostras de minério para a realização do presente estudo.

A TABELA IV.2 apresenta os minérios escolhidos e a sua classificação segundo o critério utilizado pela CVRD. Como se pode ver conseguiu-se amostras representativas dos principais tipos, quais sejam, dos tipos A, A' (de baixo grau de hidratação), A_G (com presença de hematita hidratada), B e C.

TABELA IV.1 - DESCRIÇÃO DAS ETAPAS EXECUTADAS NO ESTUDO DO EFEITO DA CALCINAÇÃO NA RESISTÊNCIA MECÂNICA, SUSCEPTIBILIDADE DESINTEGRAÇÃO E REDUTIBILIDADE DA PARTE NÃO-FUNDIDA DO SINTER DE MINÉRIO DE FERRO.

ETAPAS	DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES
Seleção e preparação das amostras	Escolha dos minérios a serem estudados. Obtenção das amostras e separação das alíquotas. Classificação na faixa granulométrica, homogeneização e separação das amostras de ensaio.
Calcinação dos minérios	Calcinação dos vários minérios escolhidos em tempos pré-determinados a uma temperatura máxima.
Determinação da resistência mecânica	Tamboramento do minério "in natura" e calcinado em diferentes tempos.
Ensaio de RDI	Redução a baixa temperatura (550°C) e tamboramento dos minérios "in natura" e calcinado.
Estudo da redutibilidade	Redução a alta temperatura (900°C) dos minérios "in natura" e calcinados.
Observações microscópicas	Preparação e observação no microscópio ótico de seções polidas do minério "in natura", calcinado e reduzido.

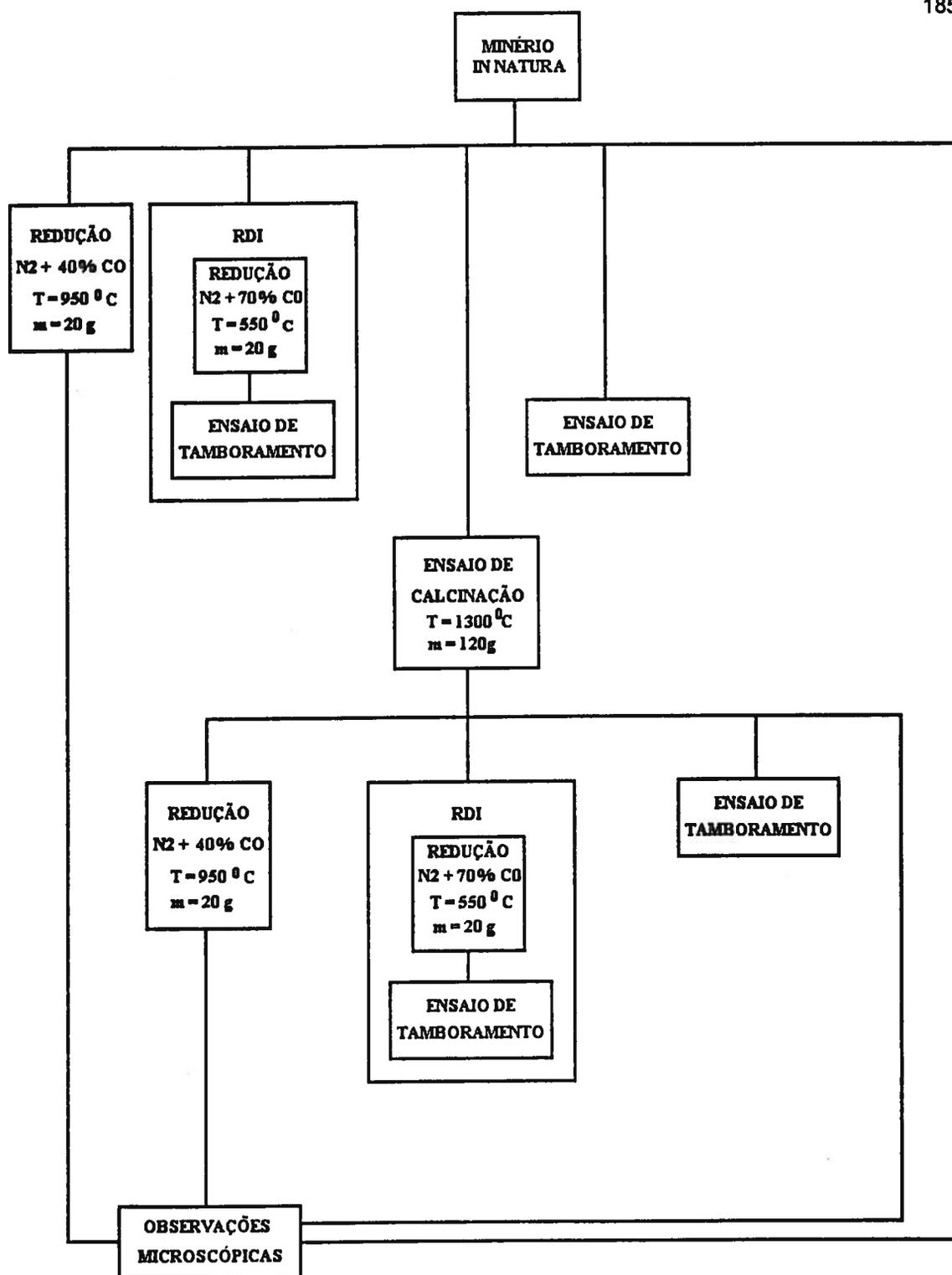


Figura 4.1 - Fluxograma representativo dando a sequência de ensaios realizados no estudo do efeito da calcinação na desintegração e redutibilidade da parte não-fundida do sinter de minério de ferro.

TABELA IV.2 - AMOSTRAS DE MINÉRIOS ESTUDADOS E SUA CLASSIFICAÇÃO
SEGUNDO O CRITÉRIO UTILIZADO PELA CVRD.

MINÉRIOS	CLASSIFICAÇÃO DA CVRD
M	Minério tipo A, hematita pouco hidratada
N	Minério tipo A _G , mas com a presença de hematita hidratada
O	Minério tipo A', hematita hidratada
P	Minério tipo A', hematita hidratada
Q	Minério do tipo B, hematita anidra
R	Minério tipo C, hematita anidra

4.2.1 Análises químicas e granulométricas dos "sinter feeds" estudados

As amostras de "sinter feed" dos minérios de ferro selecionados foram submetidas a análise química e granulométrica: os resultados estão apresentados nas TABELAS IV.3 e IV.4.

4.2.2 Preparação das amostras para ensaios físicos

As amostras de "sinter feeds" foram fornecidas pela Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) e Sociedade Anônima Mineração Trindade (SAMITRI). Destas amostras foram retiradas alíquotas preparadas na sequência dada pela Figura 4.2. Na preparação das amostras para os ensaios físicos foram utilizados moinho de disco, estufa e peneira vibratória. A massa total de amostras preparadas correspondeu a três vezes a necessária para os ensaios.

4.3 Descrição dos Equipamentos e Metodologia Utilizada no Ensaio de Calcinação

Conforme exposto anteriormente uma dificuldade apresentada neste trabalho foi a definição da forma como seria realizado o tratamento de calcinação. Resolvida esta questão o passo seguinte foi o acerto dos equipamentos e o estabelecimento de um padrão operacional para a realização dos ensaios.

TABELA IV.3 - ANÁLISE QUÍMICA DOS SEIS "SINTER FEEDS" ESTUDADOS

Identificação	Fe _T	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	P	P.F
M	67,70	0,06	0,57	0,83	0,02	0,04	0,28	0,050	1,39
N	64,30	1,39	4,69	0,90	0,07	0,08	0,09	0,040	2,19
O	64,38	-	4,35	0,75	0,02	0,03	0,06	0,063	2,61
P	63,80	0,35	4,03	1,19	0,01	0,04	0,08	0,070	3,25
Q	65,70	0,06	4,88	0,53	0,03	0,02	0,17	0,025	0,60
R	65,70	0,06	4,20	1,20	0,03	0,02	0,05	0,030	0,57

TABELA IV.4 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS SEIS "SINTER FEEDS" ESTUDADOS

PENEIRAS (mm)	M		N		O		P		Q		R	
	SECO ÚMIDO		SECO ÚMIDO		SECO ÚMIDO		SECO ÚMIDO		SECO ÚMIDO		SECO ÚMIDO	
	(% acumulada)		(% acumulada)		(% acumulada)		(% acumulada)		(% acumulada)		(% acumulada)	
+9,525	1,14	1,01	0,53	0,43	5,64	5,01	2,30	1,83	0,00	0,00	4,42	4,38
+6,350	11,07	10,74	3,56	3,35	15,28	14,35	10,94	10,15	9,32	6,68	11,84	11,54
+4,760	20,94	20,36	10,58	10,40	22,06	21,12	17,93	17,26	20,34	19,73	15,45	15,15
+3,360	33,67	32,66	22,02	21,80	29,10	28,06	25,56	24,88	32,40	32,30	19,55	19,08
+2,000	48,71	47,08	41,21	40,91	38,15	36,74	36,22	35,30	48,43	48,61	24,32	23,92
+1,000	62,53	59,68	58,80	58,14	44,72	43,22	45,05	44,01	60,64	60,77	28,02	27,55
+0,707	69,88	66,25	67,87	67,10	48,23	46,56	49,99	48,89	64,27	64,40	29,51	29,00
+0,500	75,01	70,77	73,99	73,21	50,75	48,90	53,67	52,54	65,99	66,06	31,01	30,34
+0,250	84,40	78,55	83,57	82,40	57,91	54,29	61,43	59,40	69,19	69,16	38,84	36,73
+0,210	86,61	80,60	85,40	84,07	60,75	56,75	64,13	61,85	70,12	70,01	44,21	40,96
+0,149	90,85	84,21	88,49	86,94	67,89	63,11	70,32	67,51	73,29	73,04	58,94	53,15
+0,125	92,84	86,05	89,85	88,23	72,55	67,05	74,69	71,26	75,94	75,54	66,75	60,48
+0,105	94,38	87,61	90,87	89,25	76,30	71,47	79,27	75,57	79,43	78,79	77,47	70,56
+0,074	96,41	89,60	93,93	90,36	82,69	76,78	85,06	81,28	86,75	85,61	87,27	80,33
+0,062	97,41	90,48	95,32	91,38	86,25	79,94	89,03	84,39	89,67	88,31	93,29	85,04
FUNDO	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
(mm)	(%)		(%)		(%)		(%)		(%)		(%)	
+1,00	62,53	59,68	58,80	58,14	44,72	43,22	45,05	44,01	60,64	60,77	28,02	27,55
-1,00 + 0,250	21,88	18,88	24,78	24,25	13,19	11,07	16,38	15,40	8,55	8,39	10,82	9,19
-0,250	15,60	21,45	16,43	17,60	42,09	45,71	38,57	40,60	30,81	30,84	61,16	63,27
-0,149	9,15	15,79	11,51	13,06	32,11	36,89	29,68	32,49	26,71	26,96	41,06	44,31
-0,105	5,62	12,39	9,13	10,75	23,70	28,53	20,73	24,43	20,57	21,21	22,53	26,26
-3,360 + 0,250	50,73	45,89	61,56	60,59	28,81	26,23	35,87	34,52	36,79	36,86	19,29	17,65
	(mm)		(mm)		(mm)		(mm)		(mm)		(mm)	
TAMANHO MÉDIO REAL	2,74	2,63	2,10	2,07	2,51	2,39	2,19	2,11	2,53	2,46	1,76	1,71
TAMANHO MÉDIO EFETIVO	1,82	1,74	1,80	1,79	1,12	1,09	1,25	1,24	1,80	1,93	0,68	0,66

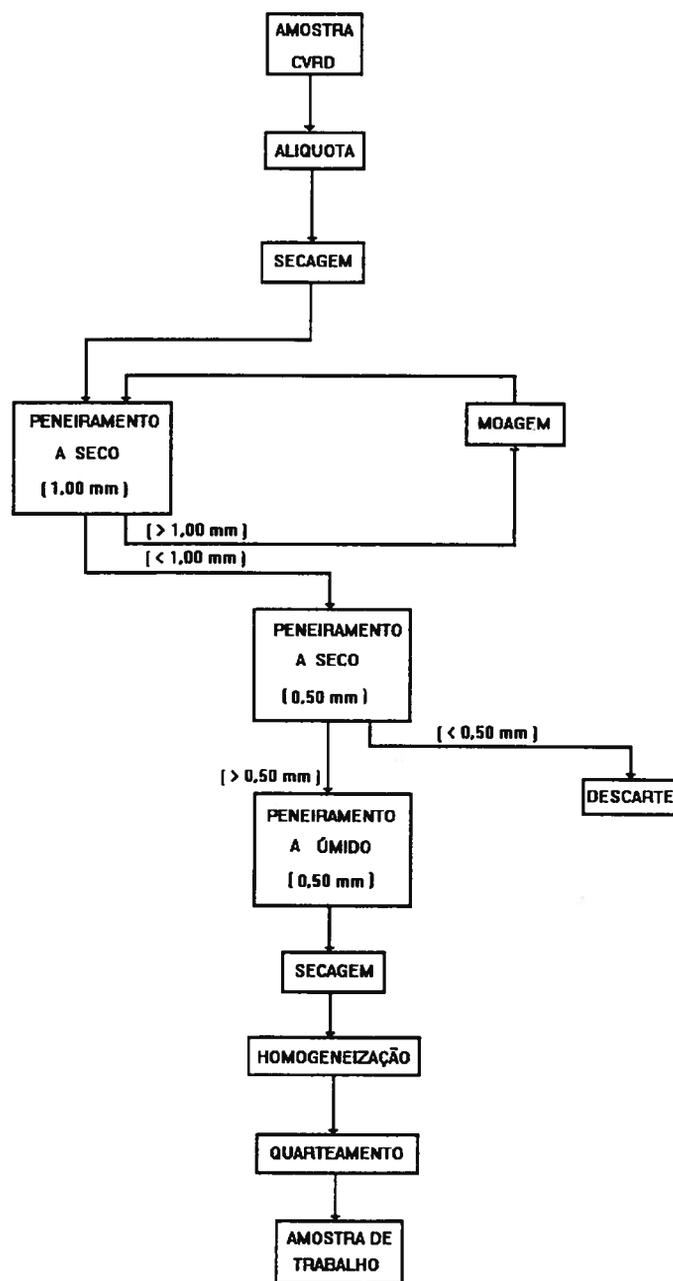


Figura 4.2 Fluxograma representativo dando seqüência operacional realizada no processo de preparação das amostras

Com a indisponibilidade do forno de infra-vermelho, a alternativa foi o uso de um forno mais convencional de elevada inércia térmica, onde o controle da duração do patamar de temperatura máxima pudesse ser realizado de forma menos precária.

O forno utilizado é da marca Adamel, equipado com resistência de platina, retorta de alumina refrigerada a água e controlador automático de temperatura, podendo atingir até 1500°C. Para sua escolha foi levada em conta a temperatura de calcinação, sua inércia térmica e operacionalidade (já que as amostras de minérios de ferro seriam carregadas e descarregadas com o forno na temperatura de ensaio) *.

Uma outra dificuldade foi a definição do cadinho. Para solução deste problema foram levadas em consideração as seguintes condições. O cadinho deveria se adaptar ou ser adaptado às características geométricas do forno, teria que ser constituído de um material que suportasse temperaturas elevadas sem reagir com o minério de ferro, resistisse ao choque térmico imposto pelas condições de ensaio, tivesse um elevado coeficiente de condução de calor, mantivesse a amostra distribuída de forma uniforme na região mais quente do forno, facilitasse a liberação de água dos minérios mais hidratados e permitisse um fácil manuseio dada as difíceis condições impostas pelo ensaio.

Uma das alternativas seria a utilização de um cadinho de platina que foi sendo descartada mais em função do seu elevado custo do que da não satisfação das condições ora expostas. A alternativa foi utilizar como cadinho tubos de alta alumina sinterizada tipo Pytagoras 610, diâmetro de 20 x 24 mm e 530 mm de comprimento, fechados em uma das extremidades. Este

* Este forno pertence ao Departamento de Metalurgia (Demet) da Universidade Federal de Ouro Preto. O autor aproveita a oportunidade para agradecer .

cadinho apresentou o inconveniente de não resistir por muito tempo ao choque térmico imposto pelas condições de ensaio, talvez em parte porque a técnica utilizada para sua fabricação não permite um controle preciso de suas dimensões. Mas dado ao seu baixo custo, operacionalidade e satisfação das condições expostas, este pode ser considerado como o mais conveniente para a realização dos ensaios de calcinação da forma como este foi proposta sem causar prejuízo aos resultados.

Outros equipamentos fizeram parte da montagem exigida para a realização da calcinação. Foram os seguintes: estufa para pré-aquecimento das amostras, termopares Pt-Pt Rh 13% e Pt-Pt Rh 10%, usados respectivamente no controle da temperatura nas superfícies superior e inferior da amostra, milivoltímetros e registrador gráfico para o monitoramento instantâneo da temperatura.

Para minimizar possíveis erros sistemáticos, tomou-se o cuidado de se aferir os termopares utilizados na determinação da temperatura na superfície inferior e superior da amostra.*

Após a definição dos equipamentos foi realizada uma série de experimentos preliminares para o ajuste dos mesmos às condições do ensaio. O primeiro foi o levantamento do perfil térmico do forno que teve como objetivo de determinar a extensão e uniformidade da temperatura na sua região mais quente, Figura 4.3. Depois desta determinação outros experimentos foram realizados tendo como objetivo obter um maior aproveitamento desta região no forno. Para isso foi levantado o perfil térmico do forno contendo o cadinho de alumina, e foi feito o aquecimento de diferentes massas de minério de ferro no cadinho na temperatura de ensaio.

* Esta aferição foi graciosamente realizada no CETEC-MG e o autor aproveita a oportunidade para agradecê-la.

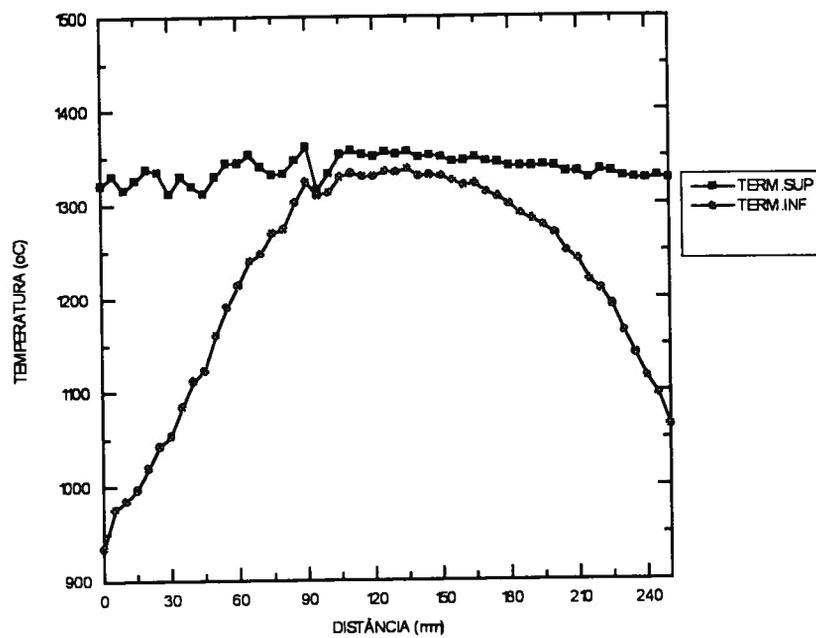


Figura 4.3 - Perfil térmico do forno Adamel utilizado nos ensaios de calcinação.

Este último experimento teve como objetivo a determinação da massa de minério que seria calcinada sem comprometer a elevada taxa de aquecimento desejada da amostra. Após uma série de experimentos utilizando diferentes massas foi estabelecido que esta seria de 20 g. Na definição deste valor foi levando em conta a queda da temperatura no momento do carregamento do minério e o tempo gasto pelo forno para atingir novamente a temperatura máxima do ensaio. O tempo gasto para o retorno da temperatura à temperatura máxima do ensaio não poderia ser muito grande já que no perfil de térmico do processo de sinterização este valor fica em torno de três minutos, Figura 4.4⁽²³⁾.

O tratamento térmico de calcinação é um ensaio simples. Consistiu em aquecer as amostras dos seis diferentes tipos de minério de ferro "in natura", a temperatura de 1300°C, em uma atmosfera oxidante (ar) com tempos pré-determinados para o fim do ensaio. Esta temperatura foi escolhida a partir de valores encontrados na literatura^(6, 19). Os tempos de calcinação foram 3, 5, 10, 15 e 30 minutos.

A Figura 4.5 é uma representação da montagem utilizada para a realização deste ensaio.

O procedimento experimental adotado foi o que segue. Primeiro o forno era aquecido com o cadinho em seu interior até a temperatura de calcinação, enquanto a amostra de minério de ferro era mantida em uma estufa a 110°C para secagem. Após a estabilização da temperatura do forno a amostra de minério de ferro saída da estufa era carregada com o cadinho em seu interior. A partir do instante do término do carregamento era dado o início a contagem do tempo de ensaio. Durante os primeiros 150 segundos a temperatura da amostra ficava abaixo dos 1300°C, a temperatura mínima registrada neste período não foi inferior a 1280°C, Figura 4.6 (a) e (b). O controle desta temperatura foi feito usando dois termopares adaptados nas superfícies superior e inferior da amostra. Estas medidas eram monitoradas em dois instrumentos independentes, um registrador gráfico e um milivoltímetro analógico. Na

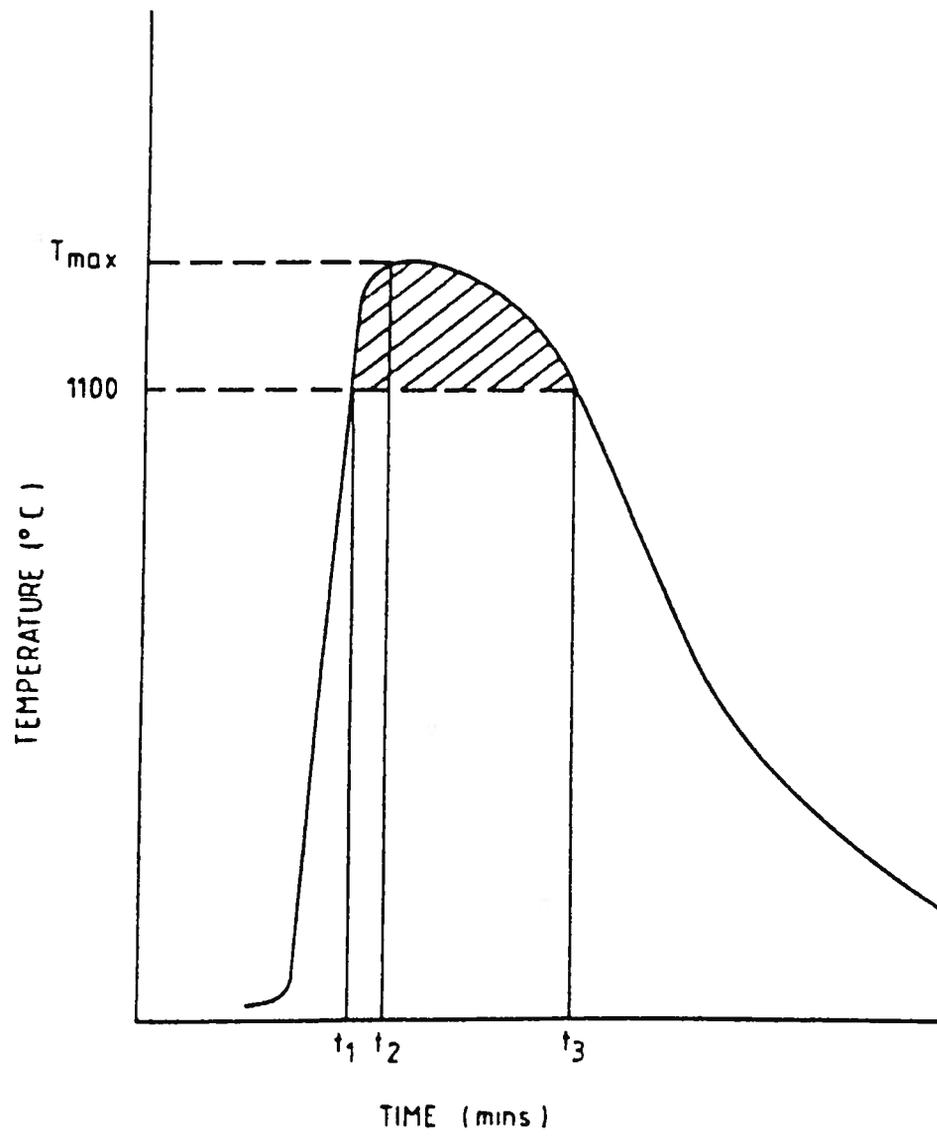


Figura 4.4 - Perfil térmico encontrado no processo de sinterização industrial⁽²³⁾.

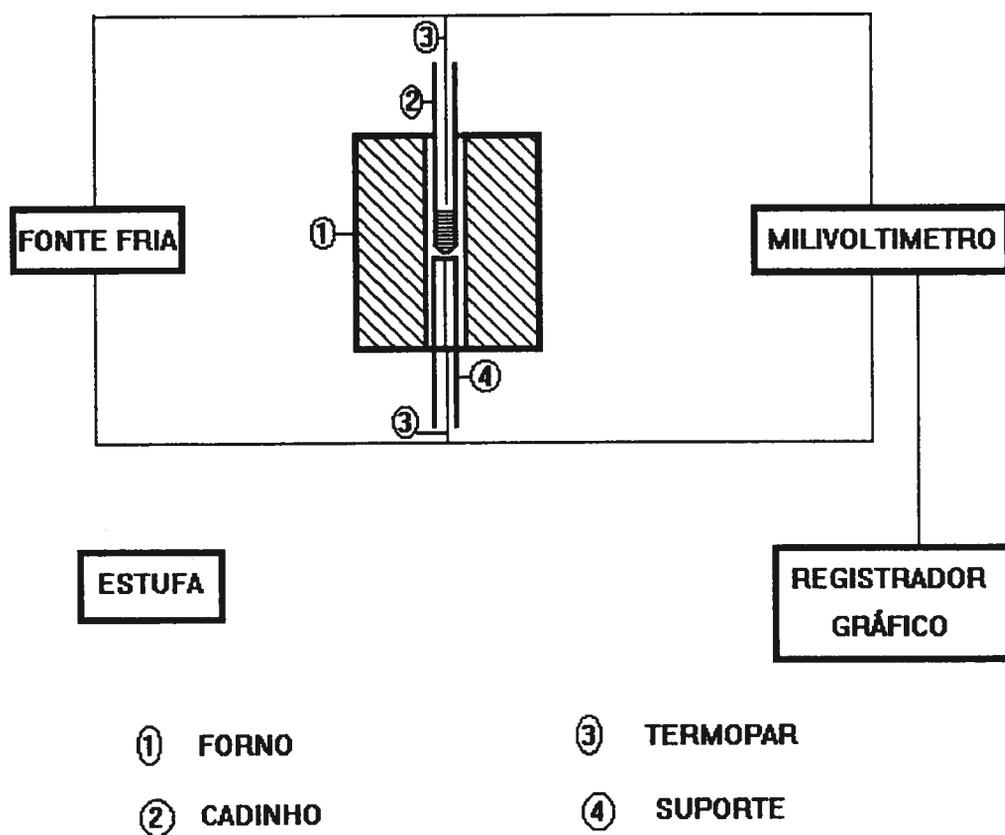
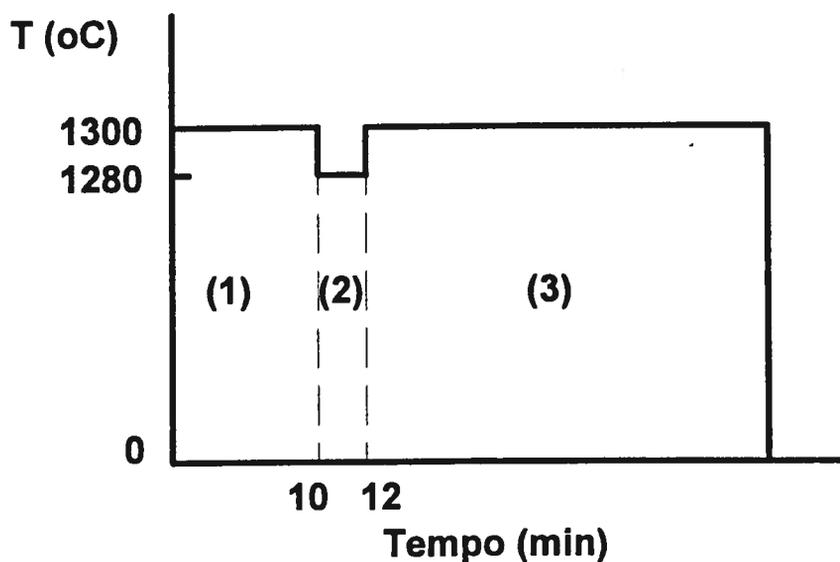


Figura 4.5 - Representação esquemática da montagem utilizada nos ensaios de calcinação.



- (1) Tempo para estabilização
- (2) Tempo de inércia térmica
- (3) Tempo de calcinação

Figura 4.6 (a) - Gráfico esquemático do perfil térmico obtido durante os ensaios de clacinação.

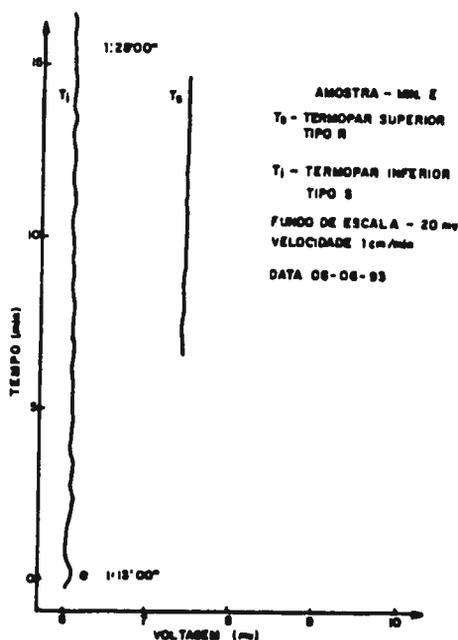


Figura 4.6 (b) - Gráfico real do perfil térmico obtido durante os ensaios de calcinação.

montagem destes termopares foi utilizada uma fonte fria, água com gelo. Passado este tempo o cadinho era retirado do interior do forno e resfriado ao ar.

Outros controles como posição do cadinho no forno, tempos de carregamento e descarregamento da amostra, tempo de duração do ensaio e o resfriamento do minério calcinado, foram padronizados para garantir a uniformidade do mesmo.

Em função dos ensaios de resistência mecânica, dessintegração e redução a massa total de minério calcinado deveria ser superior a 100 g para cada um dos cinco tempos de calcinação. Como em cada ensaio a massa máxima obtida foi de 20 g, para cada tempo de calcinação foram realizados um número mínimo de seis ensaios. A calcina produzida no final dos seis ensaios foi homogeneizada constituindo a amostra total de minério calcinado.

4.4 - Ensaio de Tamboramento

A resistência mecânica de minérios é usualmente determinada em ensaios de compressão, queda e tamboramento. Em função das características apresentadas pelas amostras a serem ensaiadas optou-se pelo ensaio de tamboramento para medida do índice de resistência.

O ensaio de tamboramento normalmente é realizado a partir das determinações da norma ISO 3271⁽²⁴⁾. Como neste trabalho utilizamos amostras de minérios finos, houve a necessidade do estabelecimento de um procedimento experimental específico, já que não existe uma norma técnica apropriada para a medida de resistência neste caso. Assim foi utilizado o tambor usado para determinação de RDI, cujas especificações estão dadas na norma ISO 4696⁽²⁵⁾.

Os ensaios foram realizados nas amostras de minério "in natura", calcinado nos vários tempos. A massa de minério utilizada nos ensaios foi igual a 25g, com o tamanho das partículas entre 0,5 e 1,0 mm. Cada um dos minérios foi tamborado durante 30 minutos dando um total de 900 revoluções a uma taxa de 30 ± 1 rev/min. Após o tamboramento foi feito o peneiramento e a percentagem de minério maior que 0,5 mm foi tomada como índice de resistência.

Como este ensaio foi estabelecido especificamente para a medida da resistência dos minérios usados neste estudo, uma série de ensaios foi realizada para os seis tipos de minérios "in natura". Estas séries tiveram como objetivo a determinação da repetibilidade destes ensaios e os resultados estão mostrados no ANEXO I. A TABELA IV.5 apresenta as características principais do ensaio de tamboramento.

4.5 Ensaio de Redução

O ensaio para determinação do índice de redutibilidade (dR/dt) de minério granulado, sinter e pelota que irão compor a carga metálica do alto-forno deve ser realizado utilizando a norma ISO 4695⁽²⁶⁾. Na descrição da norma os materiais que serão submetidos a redução devem ter o tamanho das partículas entre 10 e 12,5 mm e uma massa total igual a 500g. Dada as características do minério fino utilizado neste estudo e a não existência de uma norma específica para este caso foi estabelecido um procedimento experimental tendo como referência a referida norma.

Na adaptação os principais fatores a serem considerados seriam: a diferença do tamanho das partículas, a massa a ser reduzida e o forno utilizado para redução já que o forno definido pela norma estaria superdimensionado.

TABELA IV.5 - DADOS CARACTERISTICOS PRINCIPAIS DO PROCEDIMENTO USADO NO
ENSAIO DE TAMBORAMENTO E O DA NORMA 3271⁽²⁴⁾.

Ensaio	ISO 3271	UFMG
AMOSTRA		
PESO	15 Kg	25 g
TAMANHO	10 - 40 mm	0,5 - 1,0 mm
TAMBOR		
COMPRIMENTO	500 mm	200 mm
DIÂMETRO	1000 mm	130 mm
ROTAÇÕES		
RPM	25	30
NÚMERO	200	900
INDICE	% - 6,35 mm	% - 0,5 mm

Assim o forno escolhido para a realização dos ensaios foi uma termobalança Analógica modelo AN-1500 apresentada na Figura 4.7. Trata-se de um equipamento composto por quatro módulos básicos descritos a seguir: *

- Unidade básica: composta pelo mecanismo de pesagem (balança e seus sub-sistemas), forno e seus sub-sistemas, porta-amostra e demais componentes da câmara de ensaio e acondicionamento de atmosfera.
- Unidade de controle e aquisição de dados: agrega todos os instrumentos eletro-eletrônicos de controle, indicação e aquisição de dados por computador.
- Unidade de gases: agrega todos os instrumentos e dispositivos usados para o preparo e controle de vazão-pressão do gás (mistura gasosa) a ser usada.
- Computador de controle/supervisão e periféricos: é composto por um microcomputador PC e periféricos básicos (impressora, estabilizador de tensão, etc).

Outras características da termobalança são apresentadas na TABELA IV.6.

A Figura 4.8 mostra a retorta do forno da termobalança e o seu mecanismo porta-amostra. Como pode ser observado tanto a retorta como o mecanismo porta-amostra são bem diferentes, geometricamente, e na forma do acondicionamento da amostra do minério de ferro, quando

* A termobalança pertence a Superintendência de Tecnologia (SUTEC) da Companhia Vale do Rio Doce. O autor aproveita a oportunidade para agradecer .

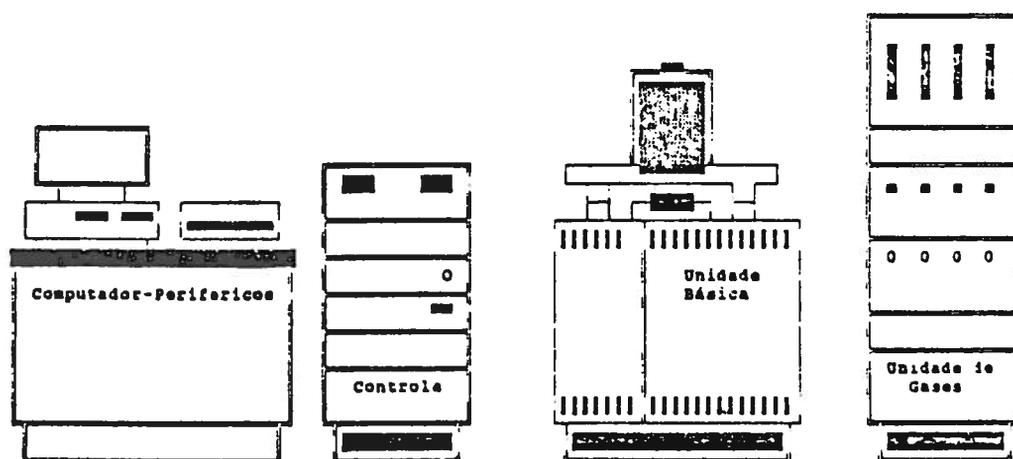


Figura 4.7 - Visão do conjunto da termobalança Analógica AN-1500.

TABELA IV.6 - DADOS CARACTERÍSTICOS PRINCIPAIS DA TERMOBALANÇA
ANALÓGICA MODELO AN-1500.

TERMOBALANÇA ANALÓGICA MODELO AN-1500.	
Capacidade máxima da balança	600 g
Resolução	0,001 g
Resistência do forno	platina
Potência do forno	2.500 wats
Temperatura máxima do forno	1550°C
Taxa máxima de aquecimento	50°C/ min
Refrigeração do forno	água
Retorta	alumina
Diâmetro da retorta	45 mm
Comprimento da retorta	350 mm
Vazão máxima de gás	10 l/min

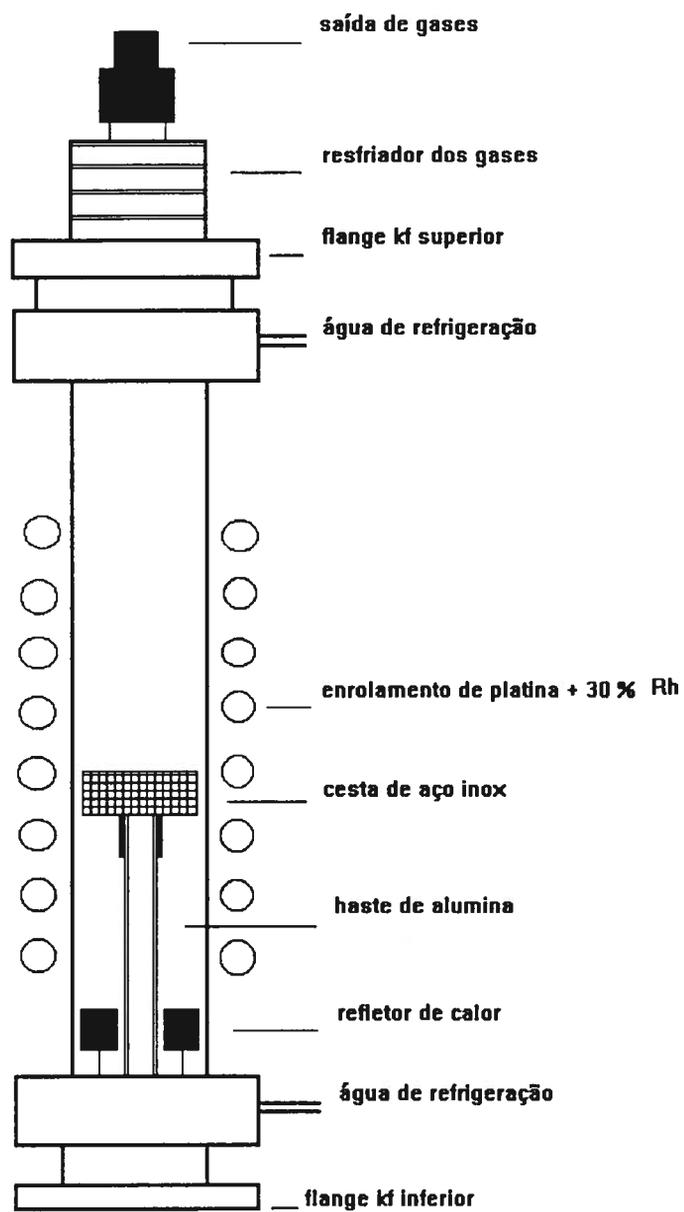


Figura 4.8 - Vista esquemática da retorta do forno da termobalança Analógica AN-1500 contendo a projeção do mecanismo porta-amostra no seu interior.

comparada com a retorta do forno definido pela norma ISO. Levando em conta esta característica o primeiro problema a ser resolvido foi a determinação da velocidade da passagem do gás de redução.

Para a determinação desta velocidade foi desenvolvido o experimento descrito a seguir, com o objetivo de determinar a velocidade crítica de redução das amostras dos minérios D e E, minérios "mais" e "menos" redutíveis quando reduzidos "in natura".

Nestes ensaios foi usada a temperatura e a mistura de gás redutor definida pela norma. O experimento consistiu na redução dos minérios utilizando diferentes vazões do gás redutor. O resultado destes ensaios estão mostrados na Figura 4.9 (a) e (b), curvas que dão o grau de redução em função do tempo. Tomando o valor do grau de redução para um tempo de redução igual a 40 minutos foi calculado o valor da velocidade do gás para cada uma das diferentes vazões. Com estes dados foram traçados os gráficos mostrados na Figura 4.10 (a) e (b). A partir de uma análise destes gráficos definiu-se a velocidade crítica de redução para os dois minérios.

Após estes experimentos o valor da velocidade do gás de redução usando a termobalança, para os ensaios de redutibilidade propostos nesta dissertação, foi definido com uma boa margem de segurança como sendo de 9,0 cm/s. Para esta velocidade do gás o valor da vazão total da mistura gasosa utilizada foi de 8,0 l/min, sendo que 3,2 l/min corresponderam a vazão de 40% de CO e 4,8 l/min a vazão de 60% de N₂. Esta mistura de gases tem a composição definida pela norma ISO.

Os gases utilizados nos ensaios tinha as seguintes procedências. O N₂ usado foi o industrial armazenado em garrafa e o CO foi produzido a partir de CO₂ em um gerador durante a

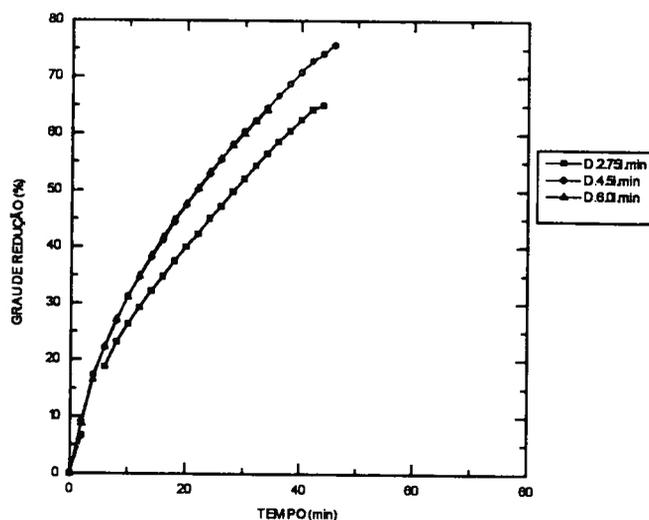


Figura 4.9 (a) - Representação gráfica do grau de redução em função do tempo para a amostra de minério D utilizando diferentes vazões de mistura gasosa.

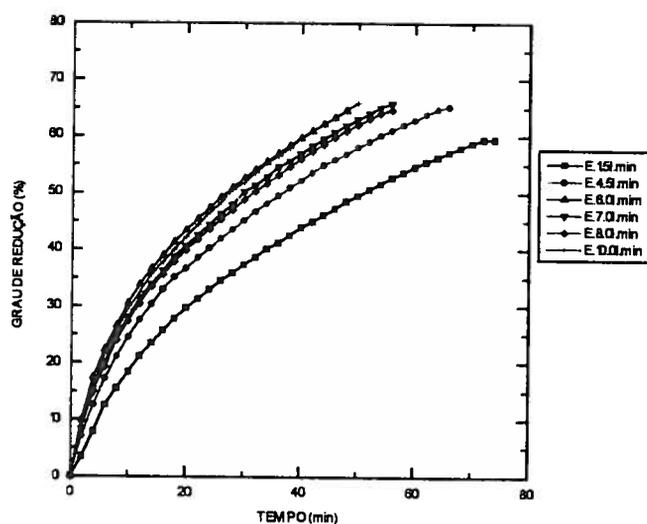


Figura 4.9 (b) - Representação gráfica do grau de redução em função do tempo para a amostra de minério E utilizando diferentes vazões de mistura gasosa.

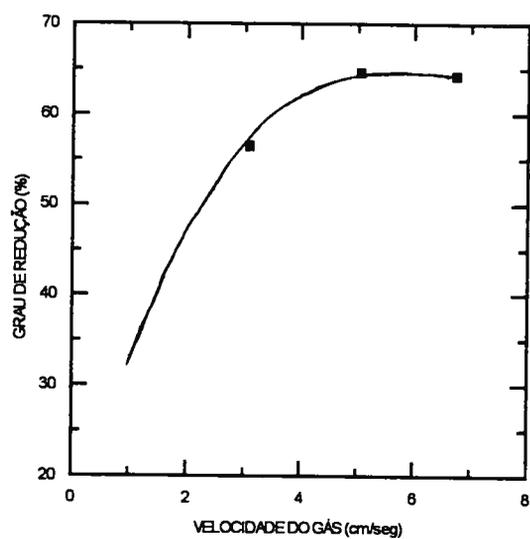


Figura 4.10 (a) - Representação gráfica do grau de redução em função da velocidade do gás de redução para a amostra de minério de ferro D.

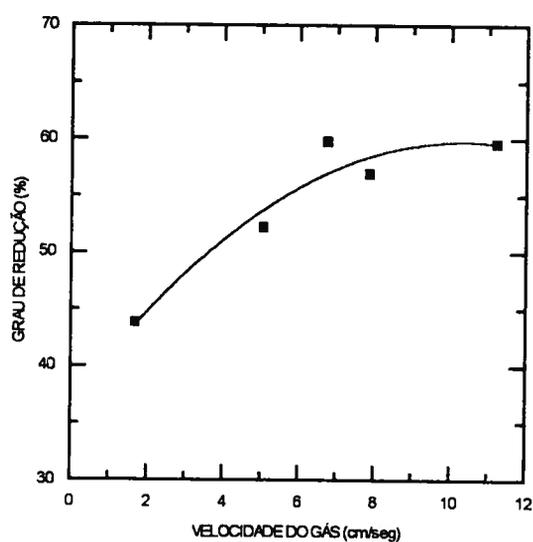


Figura 4.10 (b) - Representação gráfica do grau de redução em função da velocidade do gás de redução para a amostra de minério de ferro E.

redução. O N₂ era seco antes de compor a mistura e o CO purificado em uma bateria de limpeza de gás logo após a sua geração. O uso de um gás mais puro tornou-se inviável em função da falta de recurso para a sua aquisição.

Mesmo não sendo o gás ideal para a realização deste tipo de trabalho estes não comprometeram os resultados deste estudo como pode ser observado nas TABELAS IV.7 e IV.8, resultado da análises dos gases feitas durante dois ensaios usando um cromatógrafo e um espectrômetro de massa. Estes analisadores de gás foram usados em vários ensaios para fazer o controle da composição da mistura. O cromatógrafo foi um Varian modelo 1420 com detector de condutividade térmica e sensibilidade de 20 ppm para o H₂, e o espectrômetro de massa um Balzers Quadro Polo com sensibilidade de 20 ppm para todos os gases da mistura.

A mistura do gás utilizado para a redução era obtida antes que este entrasse na retorta do forno. Esta mistura era feita na unidade de controle e preparo de mistura gasosa da termobalança. Esta unidade agrega um misturador e os dispositivos usados no controle de vazão e pressão dos gases, rotâmetros e manômetros.

Definido os vários dos parâmetros a serem usados durante os ensaios de redução, TABELA IV.9 e Figura 4.11, foi dado o início aos ensaios de redução. A Figura 4.12 apresenta um esquema representando a montagem utilizada nestes ensaios.

O cálculo do grau de redução foi realizado utilizando a equação 4.1. Os valores do Fe_T, FeO e PF para as várias amostras estão apresentados no ANEXO II.

$$G.R. = \frac{\Delta P}{P_i \times (\%Fe_T \times 0,43) - (\%FeO \times 0,112)} \times 10^4 \quad (\text{equação 4.1})$$

TABELA IV.7 - RESULTADO DA ANÁLISE DA MISTURA GASOSA UTILIZADA PARA A REDUÇÃO DA AMOSTRA DO MINÉRIO Q "IN NATURA" REALIZADA NO CROMATÓGRAFO VARIAN 1420.

GÁS	COMPOSIÇÃO (%)
N ₂	59,89
CO	39,40
H ₂	0,71

TABELA IV.8 - RESULTADO DA ANÁLISE DA MISTURA GASOSA UTILIZADA PARA A REDUÇÃO DA AMOSTRA DO MINÉRIO O CALCINADO DURANTE 5 MINUTOS REALIZADA NO ESPECTRÔMETRO DE MASSA BALZERS QUATRO POLO.

GÁS	COMPOSIÇÃO (%)		
	Análise 1	Análise 2	Análise 3
AR	5,17E-04	0,005687	0,005972
CO	40,06962	40,04105	40,03038
CO ₂	-0,002910	0,003528	0,0035119
H ₂	0,639834	0,624950	0,620938
H ₂ O	0,093414	0,116348	0,116297
N ₂	59,11456	59,11566	59,12967
O ₂	0,084958	0,092771	0,093221

TABELA IV.9 - DADOS CARACTERÍSTICOS PRINCIPAIS DO PROCEDIMENTO USADO NO
ENSAIO DE REDUÇÃO E DA NORMA ISO 4695⁽²⁶⁾.

Ensaio	ISO 4695	UFMG
AMOSTRA		
PESO	500 g	20 g
TAMANHO	10,0 - 12,5 mm	0,5 - 1,0 mm
RETORTA		
COMPRIMENTO	800 mm	350 mm
DIÂMETRO	75 mm	43 mm
AQUECIMENTO		
ATMOSFERA	N ₂	N ₂
VAZÃO	25,0 l/mm	4,0 l/mm
TEMPO	-	30 min
ESTABILIZAÇÃO		
ATMOSFERA	N ₂	N ₂
VAZÃO	50,0 l/min	8,0 l/min
TEMPERATURA	950°C	950°C
TEMPO	-	10 min
REDUÇÃO		
GÁS REDUTOR (%)		
CO	40 ± 0,5	40 ± 0,5
CO ₂	< 0,2	< 0,2
N ₂	60 ± 0,5	60 ± 0,5
H ₂	< 0,2	< 0,2
H ₂ O	< 0,2	< 0,2
O ₂	< 0,1	< 0,1
VAZÃO	50,0 l/min	8,0 l/min
TEMPERATURA	950°C ± 10	950°C
TEMPO	Rt = 65 %	Rt = 65 %
RESFRIAMENTO		
ATMOSFERA	N ₂	N ₂
VAZÃO	4,0 l/min	4,0 l/min
INDICE	dR/dt (40)	dR/dt (40)

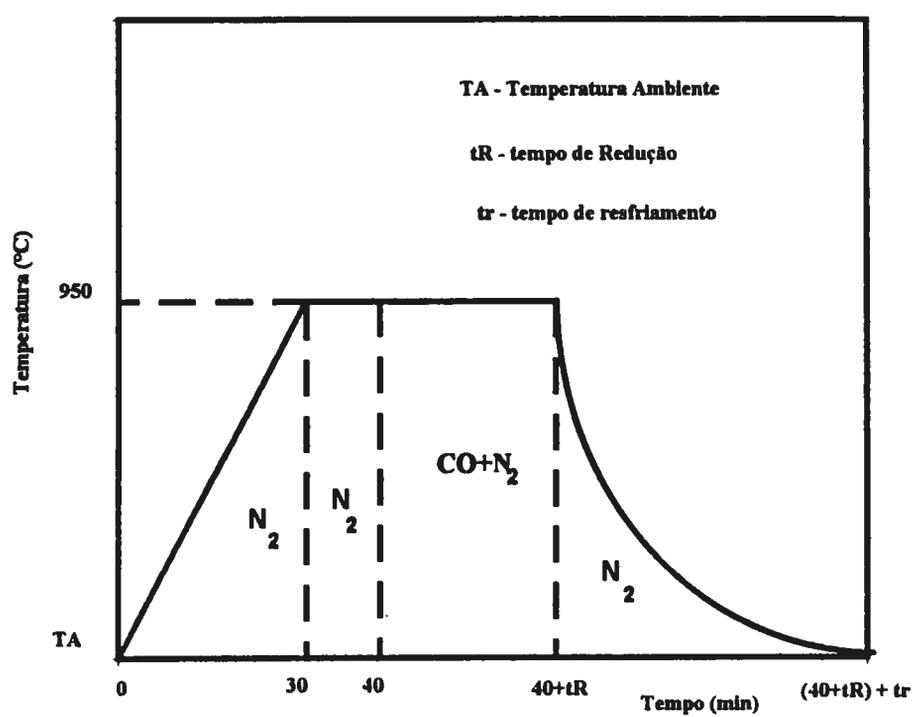


Figura 4.11 - Representação gráfica dos ciclos gasosos e de temperatura do ensaio de redução.

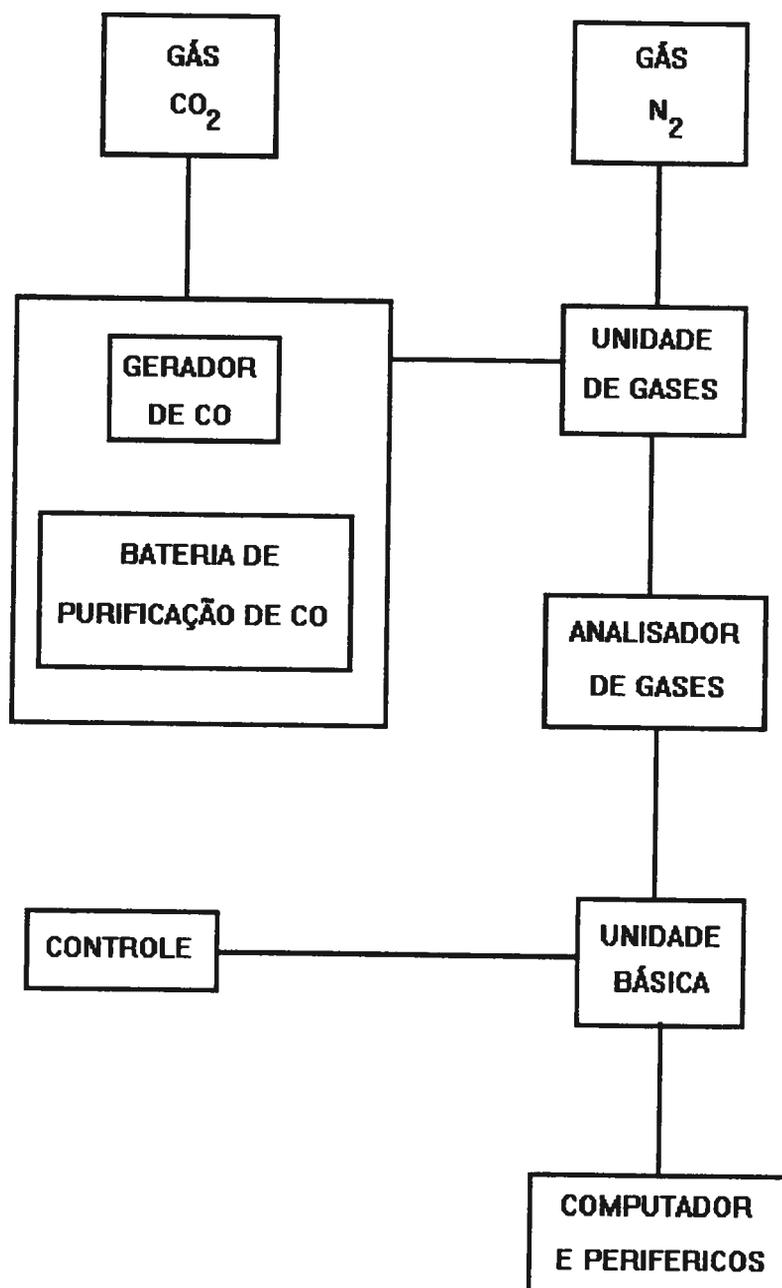


Figura 4.12 - Representação esquemática da montagem utilizada para a realização dos ensaios de redução.

Onde: ΔP = perda de peso total durante o ensaio (g);

P_i = peso inicial da amostra (g);

$\%Fe_T$ = teor de ferro total inicial da amostra;

$\%FeO$ = teor de FeO total inicial da amostra;

0,430 = relação O/Fe no Fe_2O_3 ;

0,112 = relação 0,5 x O/FeO.

Obtida as curvas de redução foram calculados os valores dos índices de redutibilidade absoluta (dR/dt) utilizando a equação 4.2⁽²⁴⁾.

$$\frac{dR}{dt} (O/Fe = 0,9) = \frac{33,6}{t_{60} - t_{30}} \quad (\text{equação 4.2})$$

onde: t_{30} é o tempo em minutos para um grau de redução de 30%;

t_{60} é o tempo em minutos para um grau de redução de 60%, e

33,6 é uma constante.

Em função da adaptação feitas para realização dos ensaios de redução executou-se uma série de ensaios para verificação da repetibilidade. Os resultados destes ensaios, curvas do grau de redução com o tempo para o minério "in natura" e calcinado, estão mostrados no ANEXO III.

No ANEXO IV são apresentados os resultados referentes a redução, curvas de grau de redução em função do tempo, dos seis minérios "in natura" e calcinados.

4.6 Ensaio de Desintegração

Como ocorreu no ensaio de redução para a realização do ensaio de degradação em minérios finos usou-se como referência as normas ISO correspondente para sinteres, pelotas e minério granulado. As normas adaptadas foram a ISO 4696⁽²⁵⁾ e ISO/TC 102/SC 3/WG 12 N 5⁽²⁷⁾.

O forno utilizado para os ensaios de redução foi a termobanxa Analógica, onde foram realizados os ensaios de redução a alta temperatura, apresentada anteriormente na Figura 4.7. A montagem utilizada nestes ensaios foi a mesma apresentada na Figura 4.12. Os dados característicos referentes aos ensaios de redução para determinação do RDI estão mostrados na TABELA IV.10 e Figura 4.13.

Neste ensaio o minério foi reduzido durante 30 minutos a temperatura de 550°C usando uma mistura gasosa contendo CO, N₂ e H₂ com a velocidade do gás igual a 9,0 cm/s. A vazão total do gás foi de 8,1 l/min, sendo 5,6 l/min de N₂, 2,4 l/min de CO, e 0,1 l/min de H₂. A injeção de H₂ se fez necessária porque o CO utilizado estava sendo gerado durante a redução e apresentava menos de 2% de H₂ ⁽²⁷⁾.

Depois de reduzida a amostra sofre uma solicitação mecânica a frio em um tambor para medida de sua resistência. O procedimento e as condições deste ensaio foram descrita anteriormente no item 4.4. Após o peneiramento a fração menor que 0,50 mm dividida pela massa total representou o valor do RDI.

A medida do RDI foi executada nos minérios "in natura" e calcinados durante 5 minutos.

TABELA IV.10 - DADOS CARACTERISTICOS PRINCIPAIS DO PROCEDIMENTO USADO
NO ENSAIO DE REDUÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DO RDI E DA NORMA
ISO 4696⁽²⁵⁾.

ENSAIO	ISO 4696	UFMG
AMOSTRA		
PESO	500 g	20 g
TAMANHO	10 - 12,5 mm	0,5 - 1,0 mm
RETORTA		
COMPRIMENTO	350 mm	350 mm
DIÂMETRO	43 mm	43 mm
AQUECIMENTO		
ATMOSFERA	N ₂	N ₂
VAZÃO	4,0 l/min	4,0 l/min
TEMPO	30 min	30 min
ESTABILIZAÇÃO		
ATMOSFERA	N ₂	N ₂
VAZÃO	8,0 l/min	8,1 l/min
TEMPERATURA	550°C	550°C
TEMPO	10 min	10 min
REDUÇÃO		
GÁS REDUTOR (%)		
CO	28 ± 0,5	28 ± 0,5
CO ₂	< 0,1	< 0,1
N ₂	70 ± 0,5	70 ± 0,5
H ₂	2 ± 0,5	2 ± 0,5
H ₂ O	< 0,2	< 0,2
O ₂	< 0,1	< 0,1
VAZÃO	8,0 l/min	8,1 l/min
TEMPERATURA	550°C	550°C
TEMPO	30 min	30 min
RESFRIAMENTO		
ATMOSFERA	N ₂	N ₂
VAZÃO	4,0 l/min	4,0 l/min

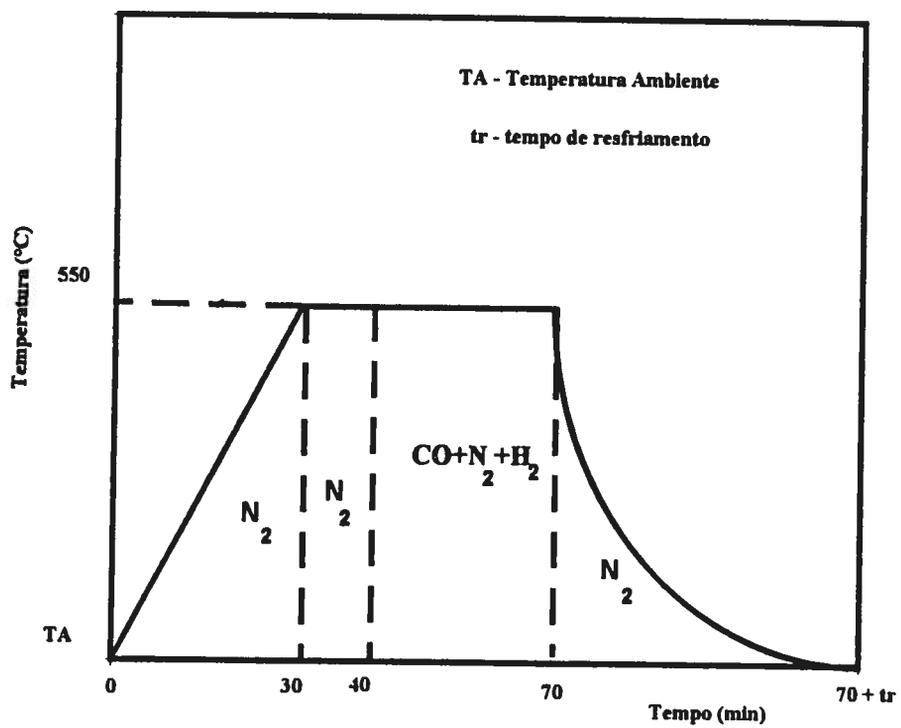


Figura 4.13 - Representação gráfica dos ciclos gasosos e de temperatura dos ensaios de redução para determinação do RDI.

4.7 Exame Microscópico dos Minérios Naturais, Calcinados e Reduzidos.

Nesta fase, as amostras do minério "in natura", calcinado e reduzido, foram preparadas, e em seguida observadas em microscópio petrográfico, para determinação dos fenômenos ocorridos na microestrutura durante os tratamentos pirometalúrgicos.

A metodologia usada na preparação das amostras foi estabelecida considerando suas diferentes características, quais sejam amostras de minério "in natura", calcinado e reduzido. Primeiramente as amostras de minério eram homogeneizadas e em seguida embutidas a frio usando resina de poliéster. Após o endurecimento do embutimento este era lixado, impregnado com resina e polido para a obtenção de uma superfície lisa, livre de planos e espelhada, permitindo assim a observação das mesmas em microscópio de luz refletida. Durante a preparação foi usado álcool para análise e querosene.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na etapa experimental. Primeiro serão apresentados os resultados obtidos na caracterização microscópica dos minérios "in natura" e calcinado e, na sequência, os resultados referentes aos ensaios de determinação da resistência ao tamboramento, da susceptibilidade à desintegração e da redutibilidade dos minérios de ferro no seu estado "in natura" e calcinado.

5.1 Caracterização Microscópica dos Minérios "In Natura"

Foram executadas neste trabalho observações, utilizando microscópio petrográfico, nas seções polidas de amostras de seis minérios "in natura" para caracterização das mesmas. A caracterização consistiu na identificação e determinação quantitativa dos constituintes^(28,29).

Os resultados da caracterização referentes a identificação e determinação quantitativa dos minerais opacos e transparentes estão mostrados na TABELA V.1. A TABELA V.2 apresenta os resultados referentes à identificação morfológica e à determinação quantitativa das diferentes formas de óxidos e hidróxidos de ferro e a TABELA V.3 apresenta os resultados referentes à determinação quantitativa por tamanho dos óxidos e hidróxidos de ferro.

Para a execução deste trabalho foram adotadas as seguintes definições e critérios de identificação, como exemplificados nas figuras indicadas:

TABELA V.1 - CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS DIFERENTES TIPOS DE MINÉRIOS "IN NATURA".

Mineralogia	Minérios - % em peso					
	M	N	O	P	Q	R
Minerais opacos						
Hematita	96	83	64	75	84	93
Goethita-limonita	4	11	23	24	10	3
Magnetita	t	3	9	1	t	t
Óxido de Mn	t	r	<1	t	t	-
Ilmenita	r	-	rr	r	r	-
Minerais transparentes						
Quartzo	r	3		<1	6	
Caolinita	r	<1		<1	<1	
Gibbsita	r	<1	4	<1	r	4
Moscovita	-	t		r	-	
Carbonato	-	r		r	r	
Anatásio+Rutilo	r	-		-	-	

Observações: <1 → pouco menor que 1%;

t → traço, menor que 1%, escasso;

r → raro, mineral menor que 1%, muito escasso;

rr → raríssimo, mineral encontrado em um ou dois cristais, de tamanho pequeno.

TABELA V.2 - CARACTERIZAÇÃO MINERAL E MORFOLÓGICA DOS ÓXIDOS DE FERRO E HIDRÓXIDOS DE FERRO DOS DIFERENTES TIPOS DE MINÉRIOS "IN NATURA".

Mineral	Minérios - % em peso					
	M	N	O	P	Q	R
Óxido de ferro						
Hematita total	96	90	67	75	89	97
Criptocristalina	46	t	2	7	-	rr
Martita	6	10	45	32	<1	1
Recristalizada	34	4	2	5	5	-
Granular	t	40	5	26	34	34
Lamelar	8	36	13	5	50	62
Magnetita	1	<1	9	1	t	t
Hidróxido de ferro						
Total de hidróxido	4	10	24	24	11	3
Goethita-limonita	4	8	22	17	11	3
Agregado limonítico	<1	2	2	7	t	t

Observações: <1 → pouco menor que 1%;

t → traço, menor que 1%, escasso;

rr → raríssimo, encontrado um ou dois cristais.

TABELA V.3 - TAMANHO DOS CRISTAIS DOS ÓXIDOS DE FERRO E HIDRÓXIDOS DE FERRO DOS DIFERENTES TIPOS DE MINÉRIOS "IN NATURA".

Tamanho, mm	Minérios - % em peso					
	M	N	O	P	Q	R
Muito fina (<0,01)	51	10	26	32	11	3
Fina (0,01 a 0,03)	41	41	59	48	8	1
Médio (0,04 a 0,11)	8	49	9	20	32	44
Grossa (0,12 a 0,22)	-	r	5	r	32	41
Muito grossa (>0,22)	-	r	1	-	17	11

Observações: r → raro, menor que 1%, muito escasso.

- Os óxidos e hidróxidos de ferro hematita, magnetita e goethita-limonita estão mostrados na Figura 5.1;
- hematita criptocristalina - cristais de hematita menores que 0,01mm, não importando a forma, Figura 5.2;
- hematita recristalizada - cristais de hematita com formas irregulares, contatos sinuosos e imbricados, Figura 5.3;
- hematita granular - cristais equidimensionais, de contatos retilíneos, Figura 5.4;
- hematita lamelar - cristais alongados, inequidimensionais, de contatos retilíneos, Figura 5.5;
- martita - hematita formada da oxidação da magnetita com textura em trama, Figura 5.6.;

Foram denominados de magnetita os cristais que apresentaram menos de 10% de martitização, no caso dos cristais com proporções intermediárias, por exemplo 40% de martita e 60% de magnetita, estas foram quantificadas separadamente.

No que se refere a observações da microestrutura foi verificado que:

- O minério M apresenta partículas compostas por grãos de hematita muito fina (< 0,01 mm) e fina (0,01 - 0,03 mm), na sua maior parte criptocristalina e recristalizada, com grande quantidade de poros muito pequenos, Figura 5.7.
- O minério N apresenta predominantemente partículas de hematitas porosas, com (1) grãos de hematita finos e médios e formas mais regulares (granulares e lamelares), (2) martita e (3) goethita-limonita (esta na sua maioria entre os grãos da hematita), Figura 5.8.

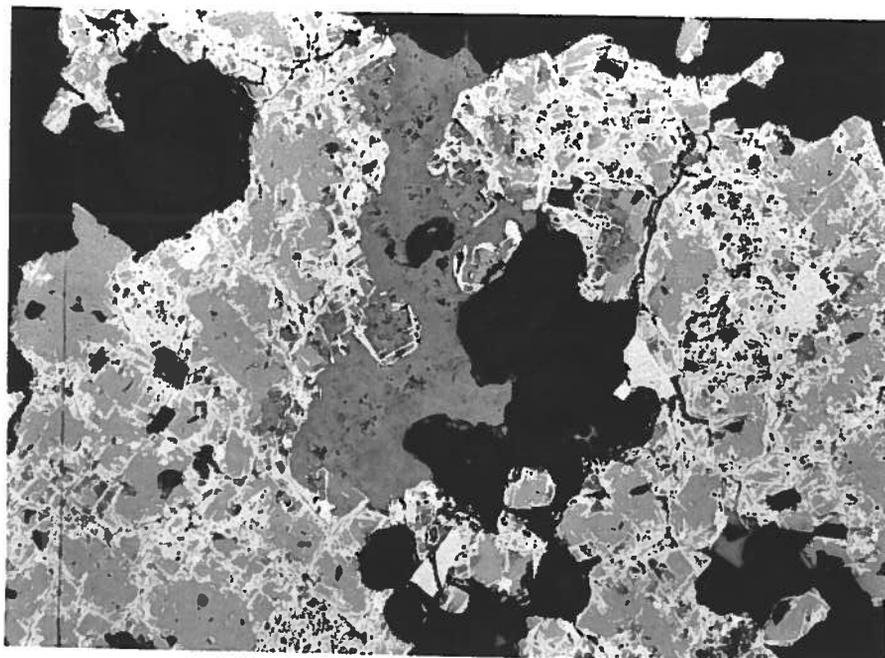


Figura 5.1 - Microestrutura do minério N "in natura" mostrando hematita, magnetita e goethita.
Aumento de 200X usando luz comum.

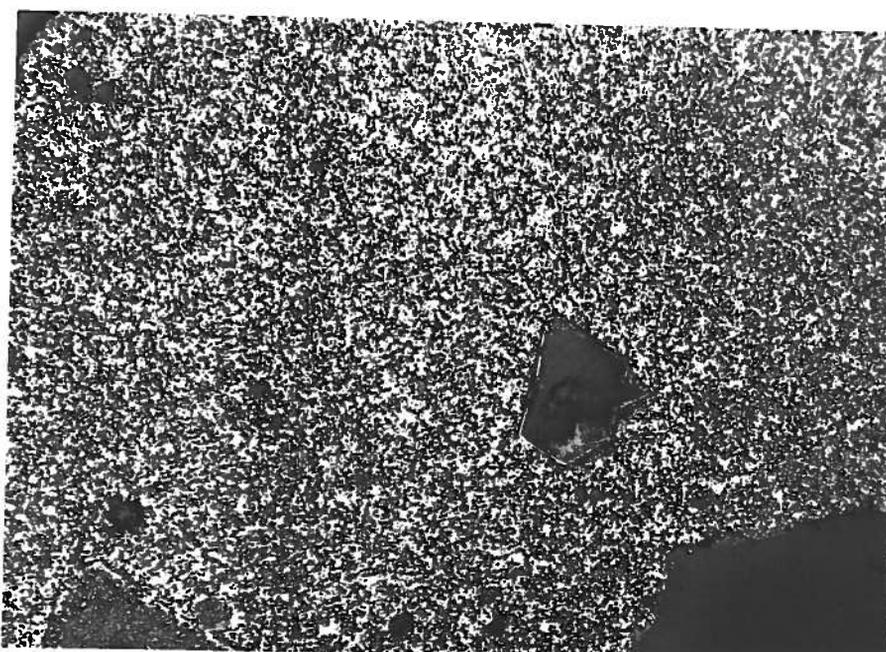


Figura 5.2 - Microestrutura do minério M mostrando hematita criptocristalina. Aumento de 200X usando luz polarizada.

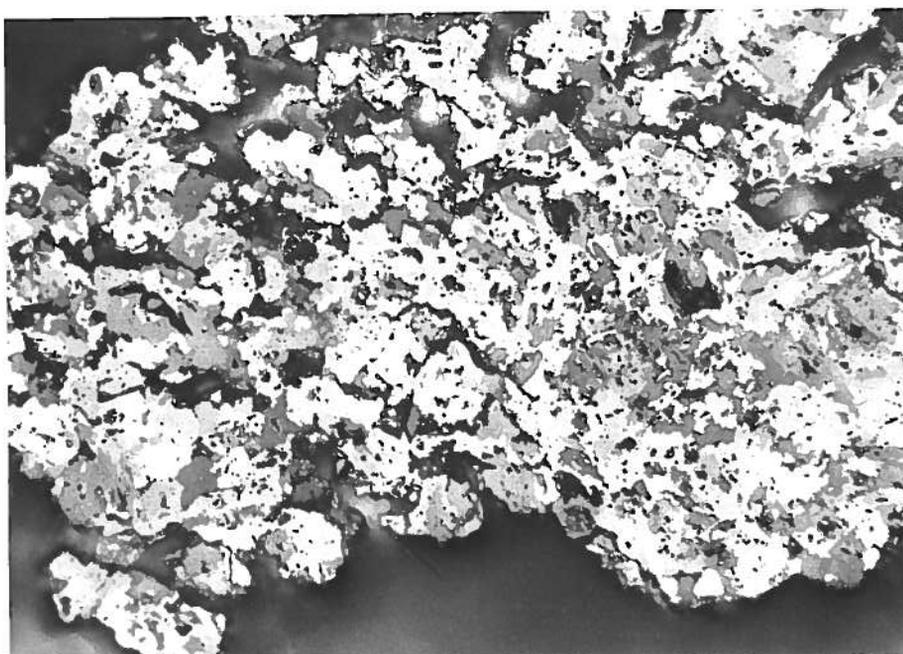


Figura 5.3 - Microestrutura do minério P "in natura" mostrando hematita recristalizada. Aumento de 200X usando luz polarizada.

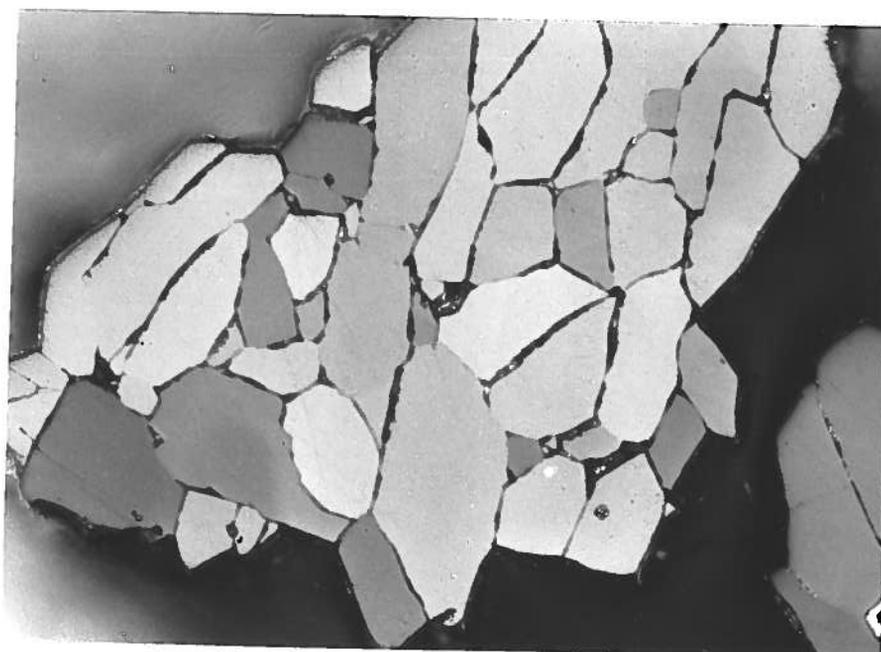


Figura 5.4 - Microestrutura do minério R "in natura" mostrando hematita granular. Aumento de 200X usando luz polarizada.

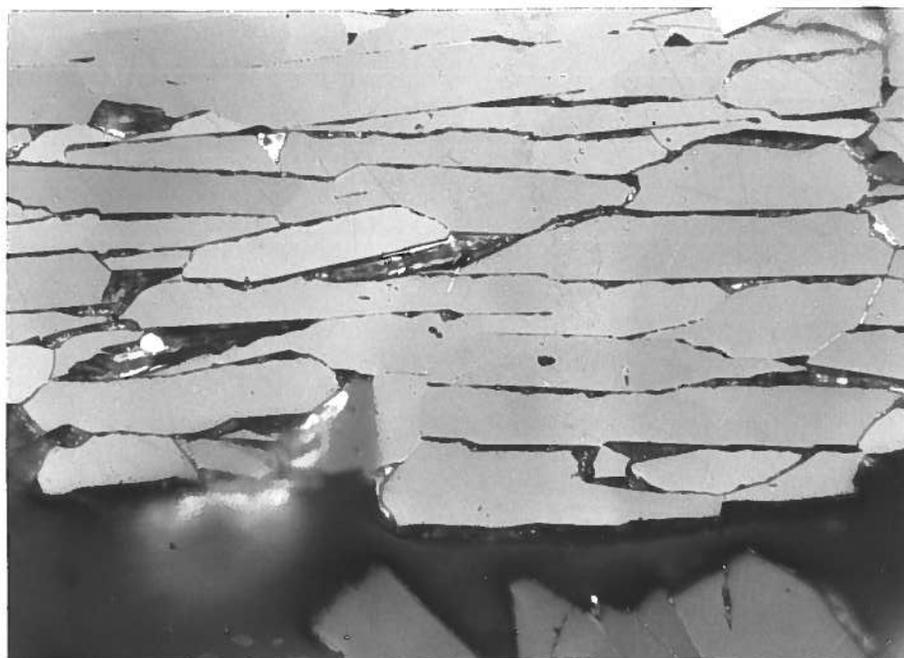


Figura 5.5 - Microestrutura do minério R "in natura" mostrando hematita lamelar. Aumento de 200X usando luz polarizada.

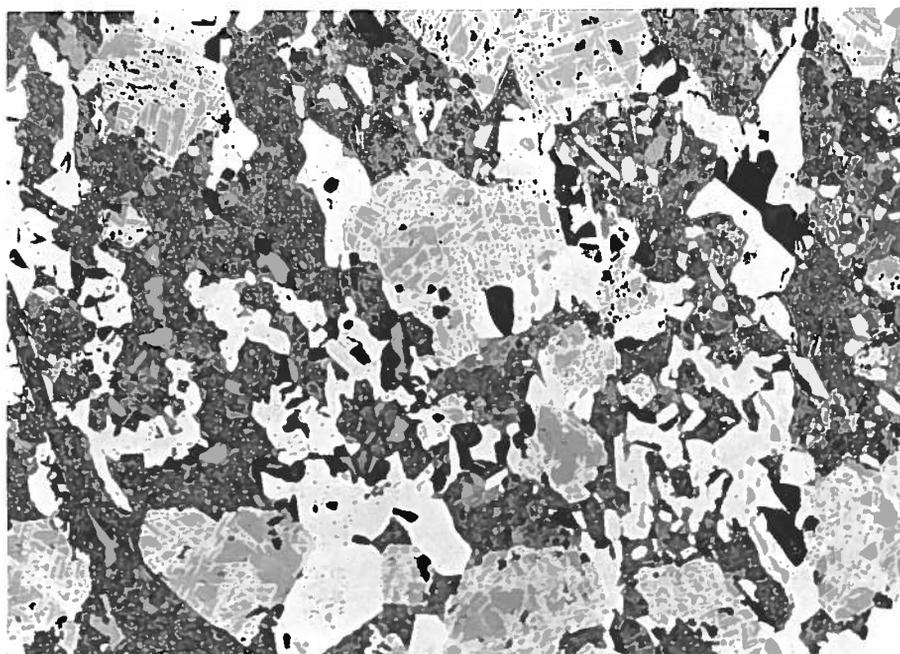


Figura 5.6 - Microestrutura do minério O "in natura" mostrando a martita. Aumento de 200X usando luz comum.

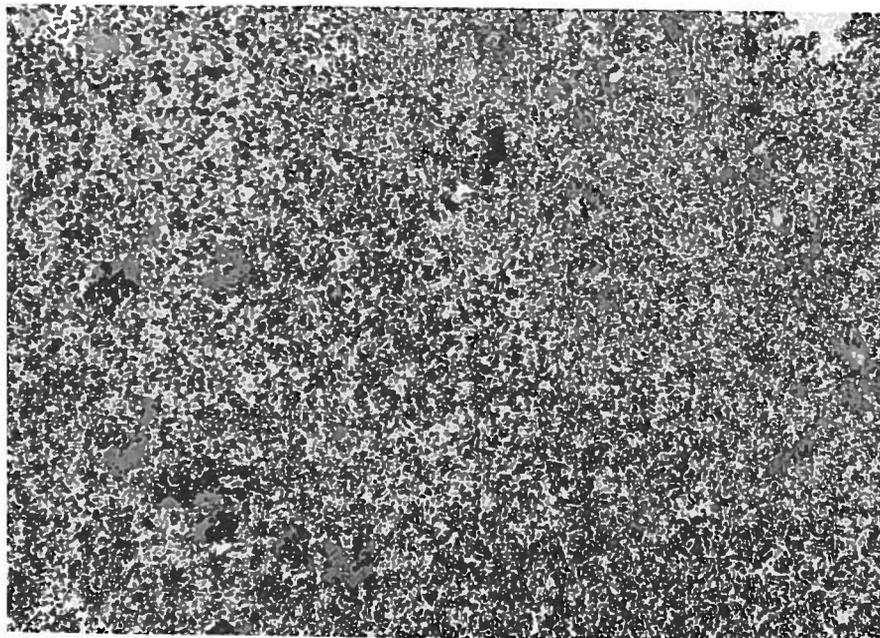


Figura 5.7 - Microestrutura do minério M "in natura" grãos de hematita muito fina e poros.
Aumento de 200X usando luz polarizada.

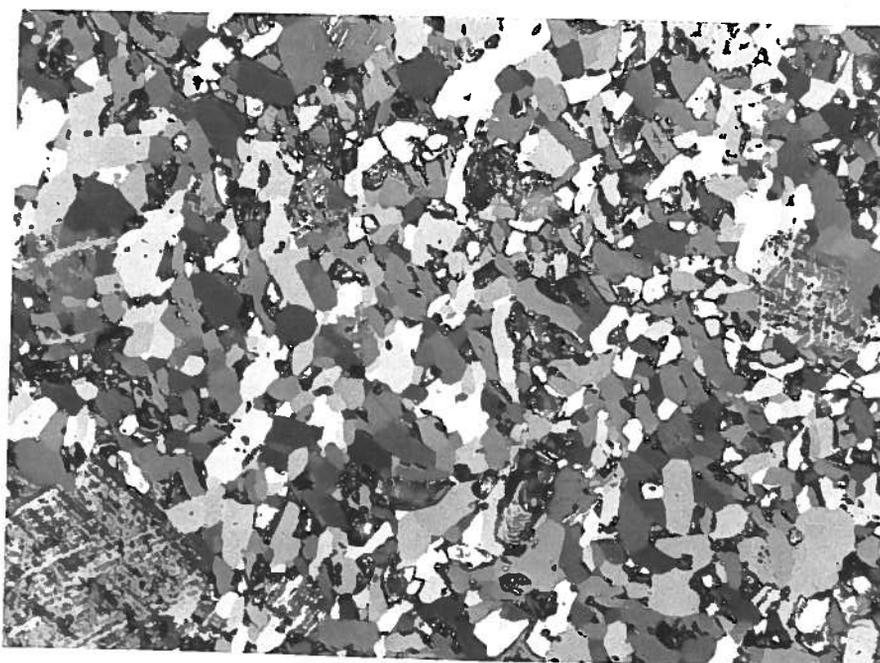


Figura 5.8 - Microestrutura do minério N "in natura" grãos de hematita, magnetita e poros.
Aumento de 200X usando luz polarizada.

- O minério O apresenta partículas de hematita com poros grossos e finos, com (1) grãos de hematita, na sua maioria finos, (2) muita martita e (3) goethita-limonita, que podem ser encontradas isoladas e entre os grãos, Figura 5.9.
- O minério P apresenta partículas de hematita bastante porosa, com (1) grãos de hematita fina e média, (2) muita martita porosa e (3) goethita-limonita, que pode ser encontrada na sua maior parte isolada, Figura 5.10.
- O minério Q apresenta partículas de hematita acentuadamente compacta, com (1) grãos de hematita de tamanho médio, na sua maioria com forma granular e lamelar, e (2) pouca goethita-limonita, que se encontra na sua maior parte isolada, Figura 5.11.
- O minério R apresenta partículas de hematita acentuadamente compacta, com grãos na sua maioria grossos, com forma granular e lamelar e um pouco separados, Figura 5.12.

Ademais, é conveniente, logo de início, analisar dois aspectos importantes em que parâmetros da análise mineralógica podem ser confrontados com parâmetros da análise química. O primeiro se refere ao grau de hidratação do minério, aquilatado quimicamente pela perda ao fogo e mineralogicamente pelo teor de goethita-limonita, e o segundo ao grau de oxidação do mesmo, aquilatado quimicamente pelo teor de FeO e mineralogicamente pelo teor de magnetita e talvez de martita.

Minérios com maior perda ao fogo apresentam maior quantidade de hidróxidos de ferro (goethita-limonita). A Figura 5.13 mostra que existe uma correlação linear altamente significativa e elevada, $P = 0,05$ para $R = 0,94$, entre a perda ao fogo e a quantidade ponderal dos hidróxidos de ferro.

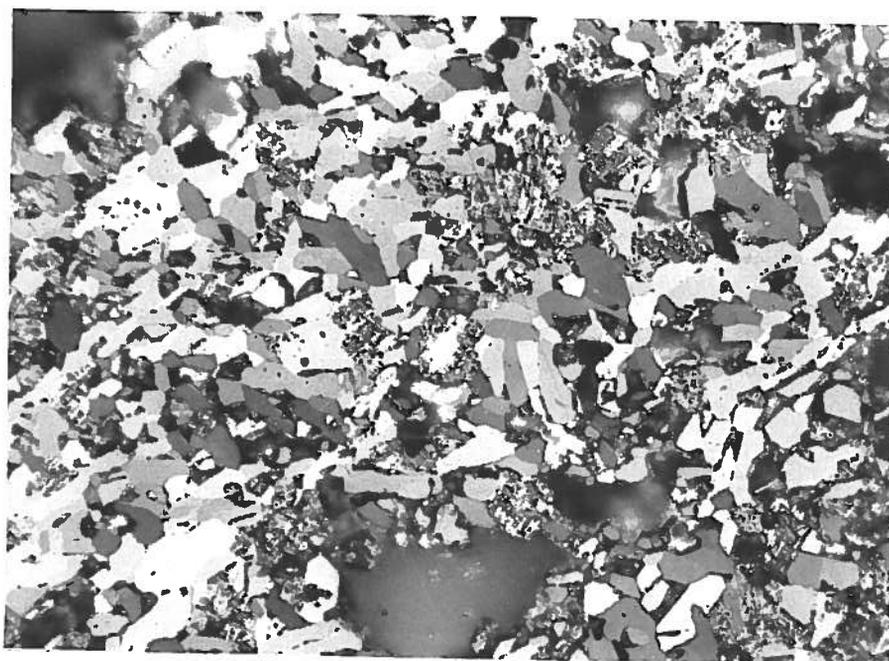


Figura 5.9 - Microestrutura do minério O "in natura" mostrando grãos de hematita, martita e poros. Aumento de 200X usando luz polarizada.

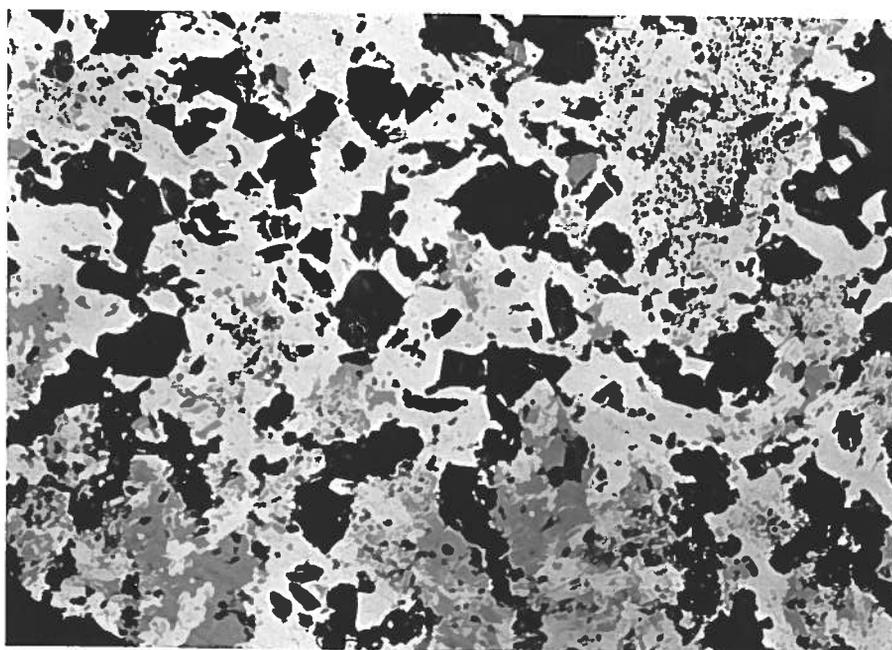


Figura 5.10 - Microestrutura do minério P "in natura" mostrando hematita, magnetita e poros. Aumento de 200X usando luz comum.

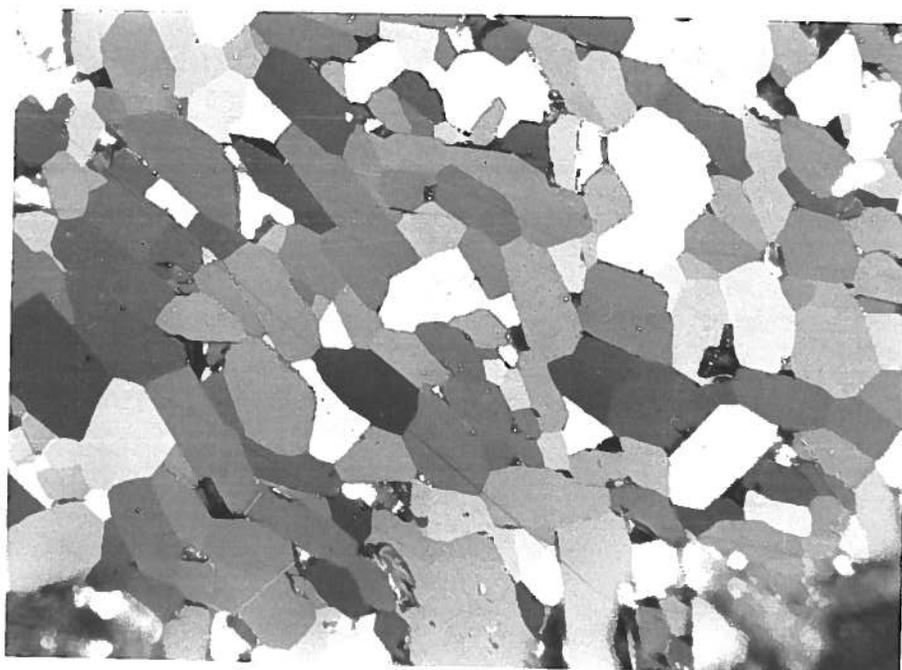


Figura 5.11 - Microestrutura do minério Q "in natura" mostrando grãos de hematita e poros.
Aumento de 200X usando luz polarizada.

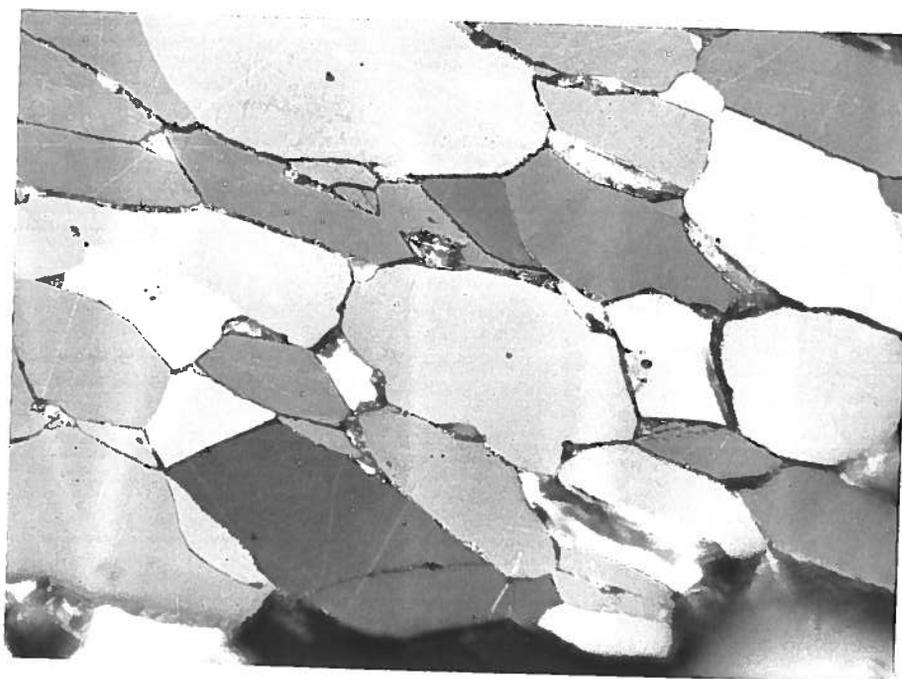


Figura 5.12 - Microestrutura do minério R "in natura" mostrando grãos de hematita e poros.
Aumento de 200X usando luz polarizada.

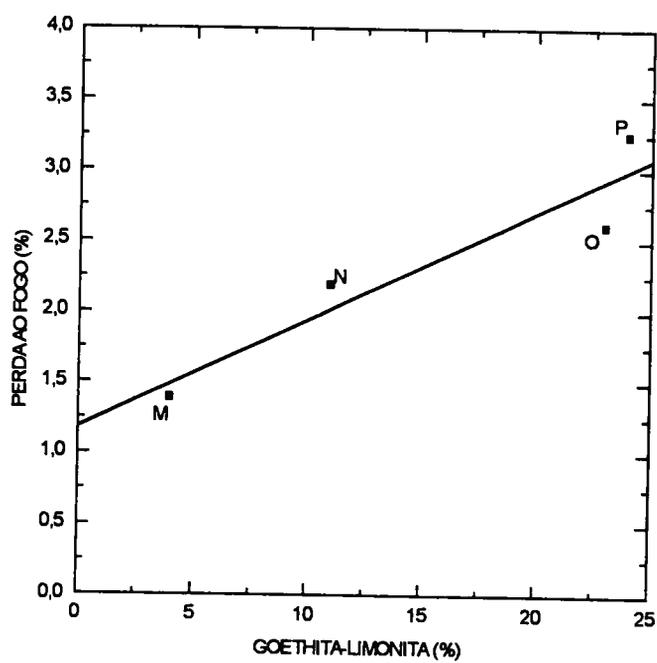


Figura 5.13 - Correlação entre a perda ao fogo e a quantidade de goethita-limonita dos minérios hidratados.

No que se refere ao estudo da evolução do teor de FeO, e das possíveis implicações desta evolução na variação da quantidade de óxidos reduzidos de ferro e das espécies mineralógicas responsáveis pela presença desses óxidos, o problema é ainda mais complicado devido a interferência de possíveis erros cometidos na própria determinação do FeO. Esses erros se devem, primeiro, aos baixos valores do teor a ser analisado, e, segundo, às dificuldades inerentes aos métodos de análise disponíveis para esta substância. Assim, possíveis discrepâncias observadas nos resultados da análise de FeO são provavelmente devidas às condições operacionais desta análise, posto que, dependendo das condições oxidantes ou redutoras que imperam ao longo da análise, pode-se manter a quantidade dos ions Fe^{+2} na amostra ou, eventualmente, transformá-los parcialmente em ions Fe^{+3} , o que acarretaria em aumento de peso da amostra e resultados discrepantes na determinação. Essa dificuldade na estabilização do ion Fe^{+2} ao longo da análise, pode ter efeitos mesmo na determinação da perda ao fogo, pois, dependendo da temperatura e das condições atmosféricas existentes, a quantidade de ions Fe^{+2} presentes pode ser diminuída, acarretando num ganho de peso relativo da amostra e portanto numa diminuição do valor da perda ao fogo. Esse possível efeito na determinação da perda ao fogo é evidentemente mais importante à medida que o próprio teor de FeO cresce.

Apesar desta dificuldade na sua determinação, o teor de FeO foi correlacionado com as quantidades relativas de magnetita e martita, Figuras 5.14 e 5.15, encontrando-se para a magnetita uma correlação linear altamente significativa e elevada, com $P = 0,05$ e $R = -0,81$, e para a martita a correlação não foi tão boa. No entanto, o exame destas duas figuras, mostra que embora passíveis de análise -- no sentido de que (1) globalmente, as tendências estão corretas, isto é, o aumento do teor de FeO leva ao aumento do teor das quantidades relativas de magnetita e martita, e (2) especificamente, algumas nuances poderiam ser reveladas, tal como, por exemplo, que os minérios O e P, bastante martíticos, são o primeiro bastante magnetítico e o segundo não -- essas análises seriam provavelmente um exercício inútil

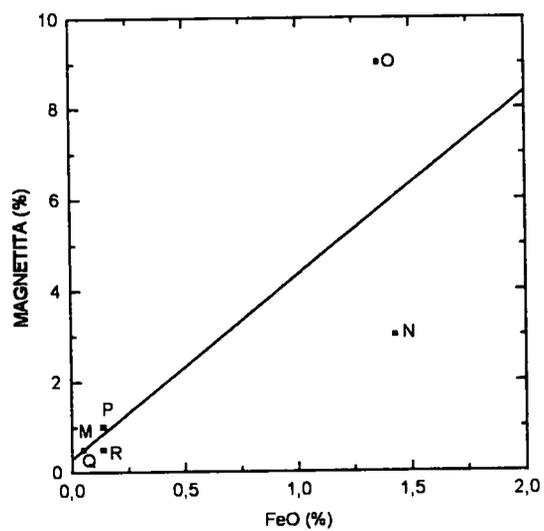


Figura 5.14 - Correlação entre a quantidade relativa de magnetita e teor de FeO nos seis minérios estudados.

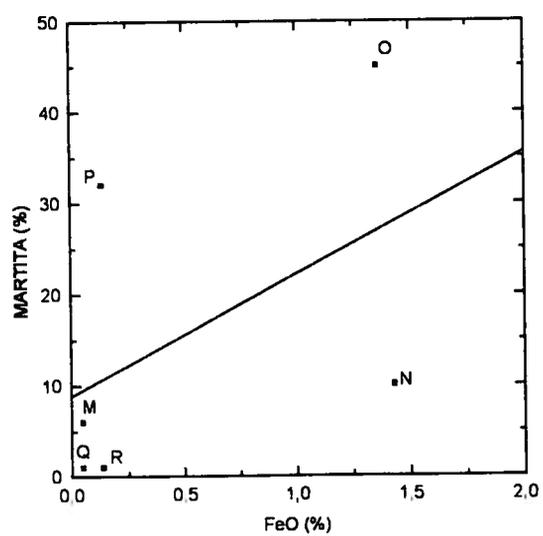


Figura 5.15 - Correlação entre a quantidade relativa de martita e o teor de FeO nos seis minérios estudados .

devido as possíveis discrepâncias não só na determinação do teor de FeO mas também na própria análise mineralógica quantitativa.

5.2 Caracterização Microscópica dos Minérios Calcinaados

Algumas considerações, referentes ao efeito da calcinação sobre os seis minérios estudados, devem ser feitas antes da descrição das observações realizadas na microestrutura dos mesmos.

Os principais indicadores utilizados para o controle do efeito da calcinação foram: (1) reações de desidratação, cujos efeitos podem ser avaliados a partir dos resultados da variação da perda ao fogo com o tempo de duração do ensaio de calcinação, (2) reações de ajuste morfológico, tais como a reação de sinterização (ou, seja, de eliminação dos poros) e crescimento de grão (dos óxidos de ferro), (3) reações de ajuste constitucional, tais como a oxidação e a decomposição dos óxidos de ferro, que podem ser avaliadas a partir da variação do teor de FeO com o tempo de duração do ensaio de calcinação.

A extensão da reação de desidratação está mostradas nas Figuras 5.16 a 5.21 para os seis minérios estudados. Como pode ser observado a cinética da desidratação destes minérios quando eles são calcinaados a 1300°C é muito rápida, a reação se completando em menos de um minuto para temperaturas maiores que 800°C. As alterações causadas por esta reação nos minerais hidratados, principalmente no hidróxido de ferro, Figura 5.22, ocorre por volta de 300°C. Segundo a literatura, esta reação causa apenas ligeira mudança na porosidade mas afeta profundamente a estrutura de poros do minério, causando a eliminação de poros extremamente finos (< 0,1 μm) em proveito do aparecimento de poros mais grossos

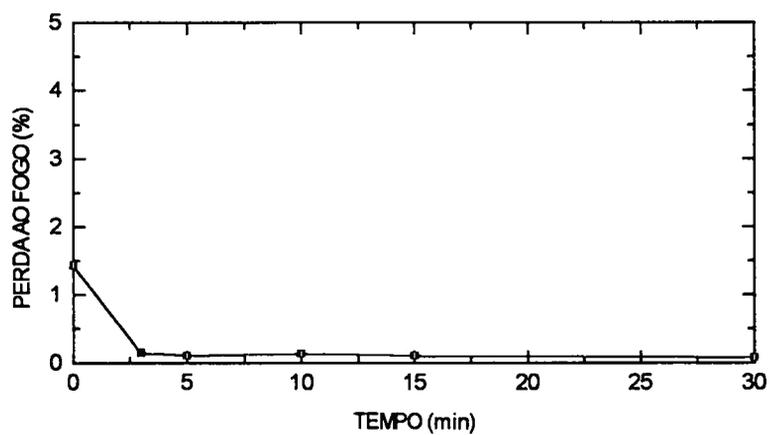


Figura 5.16 - Perda ao fogo em função do tempo de calcinação do minério M.

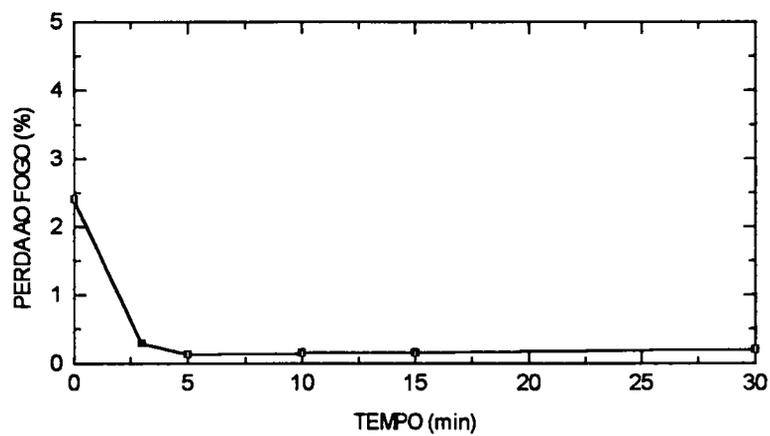


Figura 5.17 - Perda ao fogo em função do tempo de calcinação do minério N.

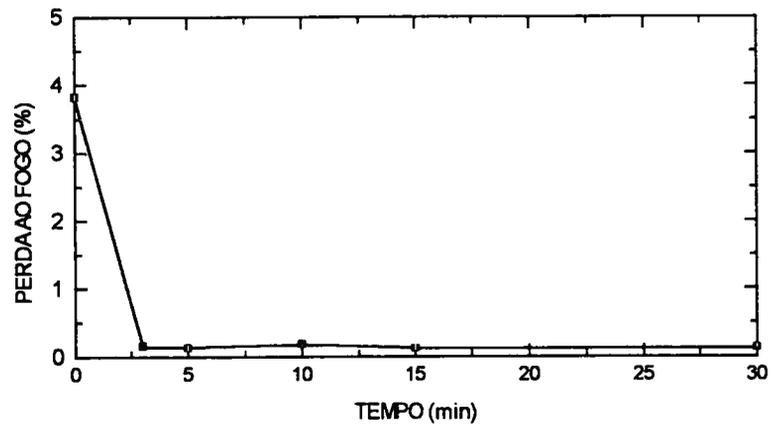


Figura 5.18 - Perda ao fogo em função do tempo de calcinação do minério O.

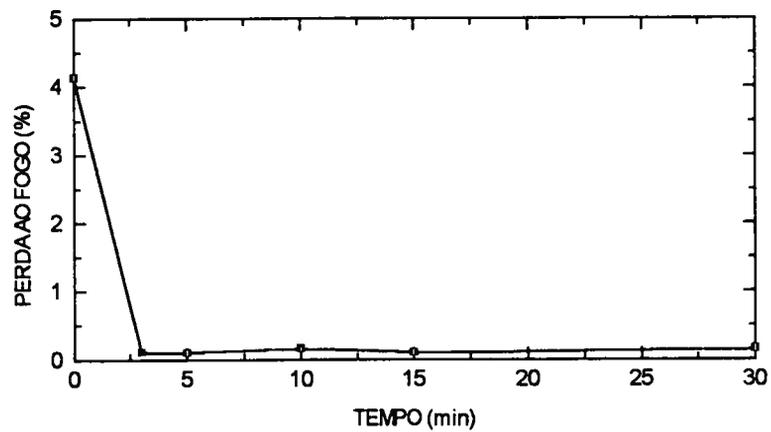


Figura 5.19 - Perda ao fogo em função do tempo de calcinação do minério P.

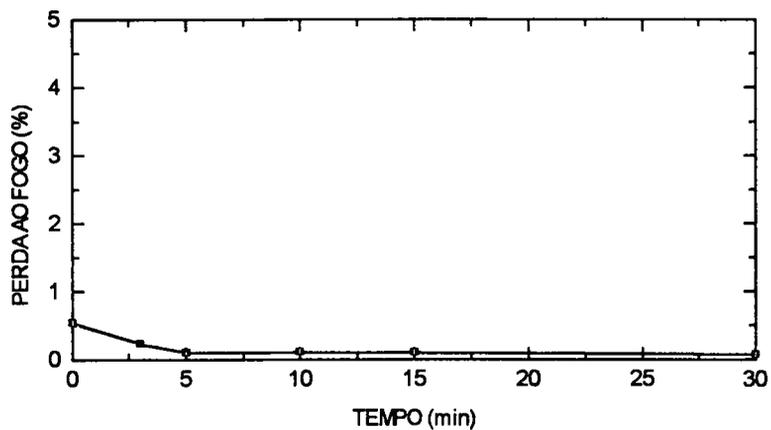


Figura 5.20 - Perda ao fogo em função do tempo de calcinação do minério Q.

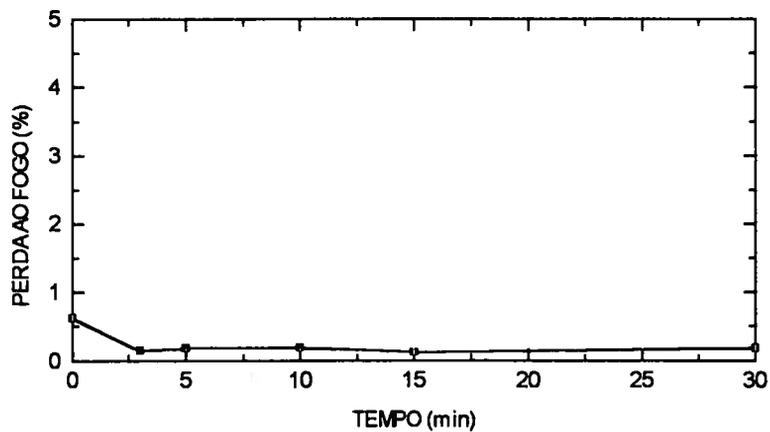


Figura 5.21 - Perda ao fogo em função do tempo de calcinação do minério R.

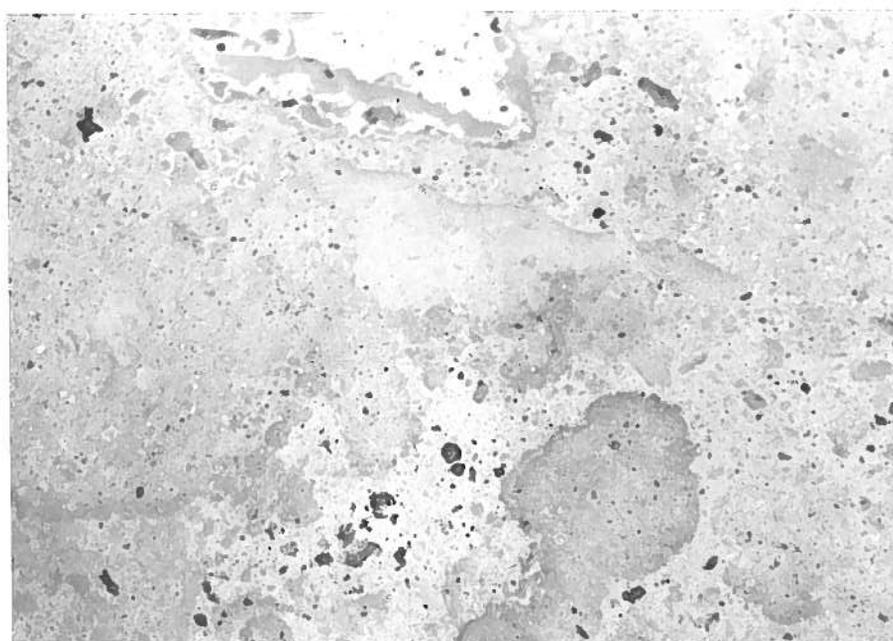


Figura 5.22 - Microestrutura do minério O "in natura" mostrando uma partícula isolada de goethita-limonita. Aumento de 200X usando luz comum.

(> 0,1 μm) (16,19). Um outro efeito muito significativo causado por esta reação no hidróxido de ferro e o aparecimento de fissura, que provavelmente tem como causa principal a rápida eliminação da água de hidratação.

A reação de sinterização, que ocorre acima de 1200°C, é um fenômeno que a princípio não apresenta uma cinética tão rápida quanto a da desidratação e tem efeito menos previsível sobre a porosidade, podendo diminuí-la acentuadamente, causar um pequeno decréscimo ou ainda mantê-la inalterada, dependendo da estrutura original da hematita(19).

Um efeito que acompanha a reação de sinterização é o crescimento de grão que irá ocorrer preferencialmente nos grãos pequenos. Assim, como será mostrado nos resultados das observações microscópicas, o crescimento parece ter ocorrido mais acentuadamente no minério M, contendo hematita muito fina e fina. Outra observação, que envolve o efeito conjunto das reações de desidratação e crescimento de grão, foi a transformação da goethita-limonita de forma acicular a hematita circular.

As reações de oxidação e decomposição dos óxido de ferro podem ser avaliadas a partir da variação do teor do FeO com o tempo de calcinação mostrado nas Figuras 5.23 a 5.28. Como pode ser observado, decomposição, ainda que no mais das vezes de pequena monta, parece ocorrer em todos os minérios indicando alterações na constituição dos mesmos. Nestes resultados deve-se destacar a oxidação ocorrida nos minérios N e O, os mais reduzidos no seu estado "in natura", ao final do tratamento prolongado de calcinação, a partir dos 15, até 30 minutos. Deve ser lembrado no entanto, como foi observado anteriormente, que a análise química do Fe^{+2} está sujeita a erros devido as condições operacionais da análise.

A caracterização dos minérios calcinados foi feita a partir da observação das seções polidas utilizando um microscópio petrográfico. O trabalho consistiu na observação não muito

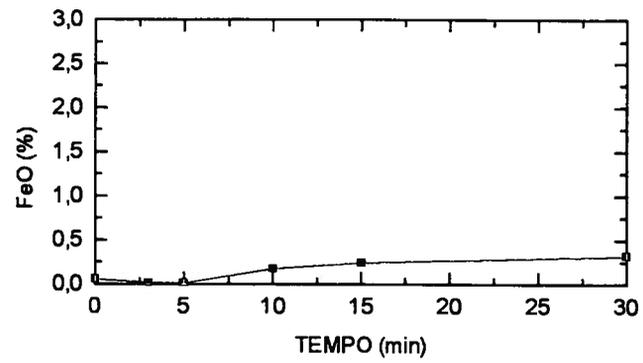


Figura 5.23 - Teor de FeO com o tempo de calcinação do minério M.

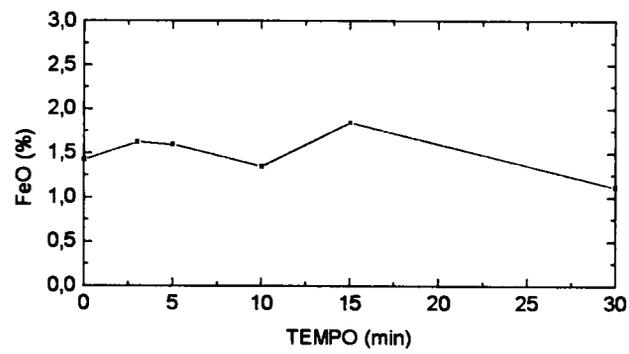
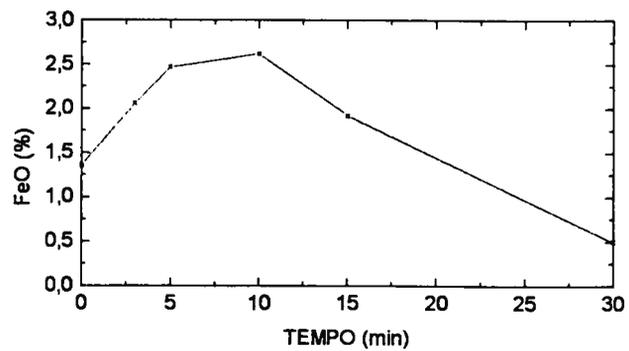


Figura 5.24 - Teor de FeO com o tempo de calcinação do minério N.



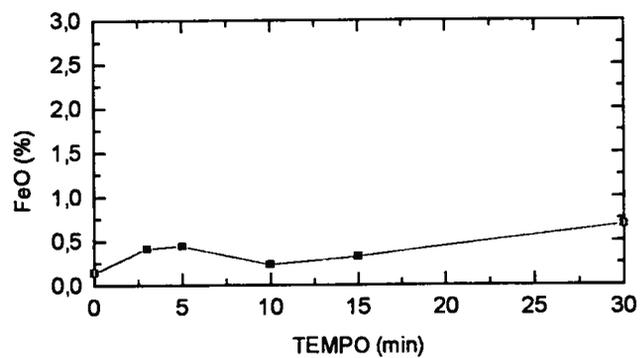


Figura 5.26 - Teor de FeO com o tempo de calcinação do minério P.

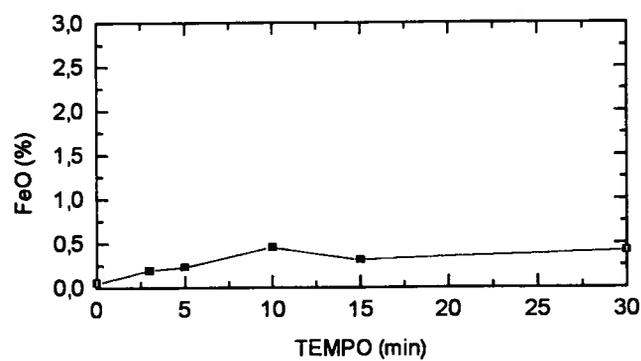


Figura 5.27 - Teor de FeO com o tempo de calcinação do minério Q.

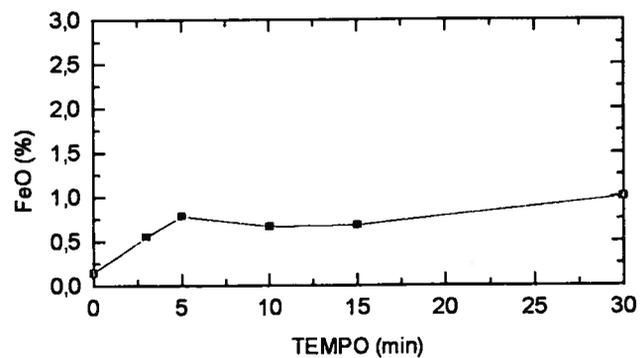


Figura 5.28 - Teor de FeO com o tempo de calcinação do minério R.

detalhada, apenas qualitativa, da constituição e estrutura apresentada pelos minérios após a calcinação. A seguir serão apresentados os resultados das alterações mais significativas observadas.

- Aparecimento de fissuras nas partículas. Ocorreu principalmente na hematita originada a partir da calcinação da goethita-limonita, Figuras 5.29. A causa principal do aparecimento deste tipo de fissuras foi a rápida reação de decomposição dos hidróxidos devido a elevada taxa de aquecimento. As fissuras na hematita originada da goethita-limonita são mais intensas quando este constituinte se encontra em partículas isolada.

Outro tipo de fissura encontrado está mostrado na Figuras 5.30. A microestrutura do minério Q calcinado durante 5 minutos mostra uma hematita fissurada. A causa aparente deste tipo de fissuras parece ser a decomposição da hematita em magnetita. Este fato pode ser constatado quando esta microestrutura é observada usando luz polarizada.

Todos os minérios calcinados apresentaram fissuras. O volume e o tamanho das fissuras variou com o tipo do minério. O minério P foi o que apresentou maior número e volume de fissuras.

- Diminuição dos poros muito finos e surgimento de poros maiores principalmente na goethita-limonita. Apesar de não ter sido feita a medida da distribuição do tamanho de poros este fato fica evidente quando se compara a Figura 5.22 com as Figuras 5.31 e 5.32. Como pode ser observado a porosidade e a estrutura dos poros após a calcinação variam com o tipo do minério.
- Desidratação acompanhada crescimento do grão e mudança na forma de goethita-limonita acicular para hematita na forma circular. As Figuras 5.33 e 5.34 mostram partículas de

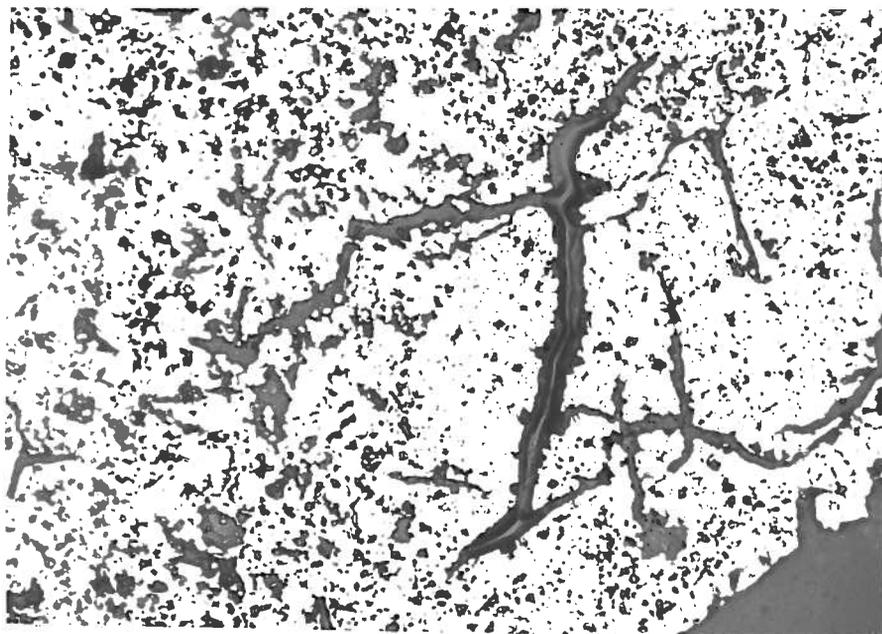


Figura 5.29 - Microestrutura do minério O calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando hematita originada da calcinação da goethita-limonita com poros grande e fissuras. Aumento de 200X usando luz comum.

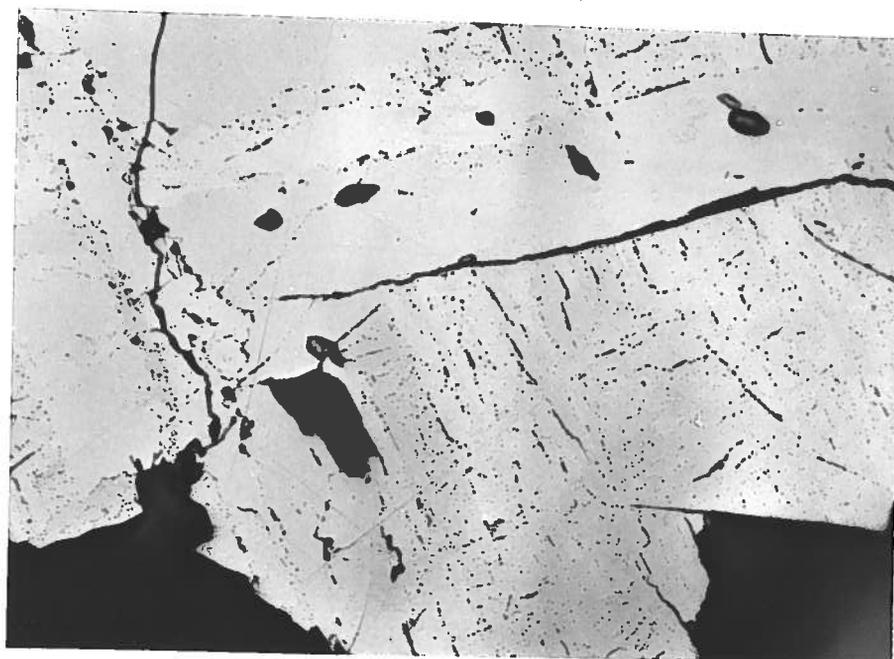


Figura 5.30 - Microestrutura do Q calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostra uma hematita calcinada com poros e fissuras. Aumento de 200X usando luz comum.

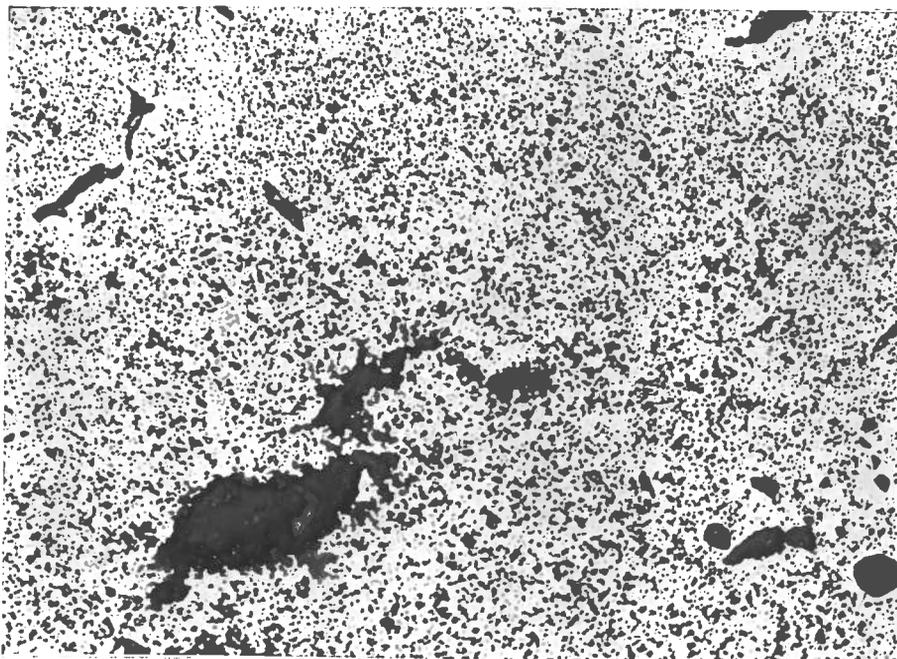


Figura 5.31 - Microestrutura do minério P calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando hematita originada da calcinação da goethita-limonita com poros grande e pequenos. Aumento de 200X usando luz comum.

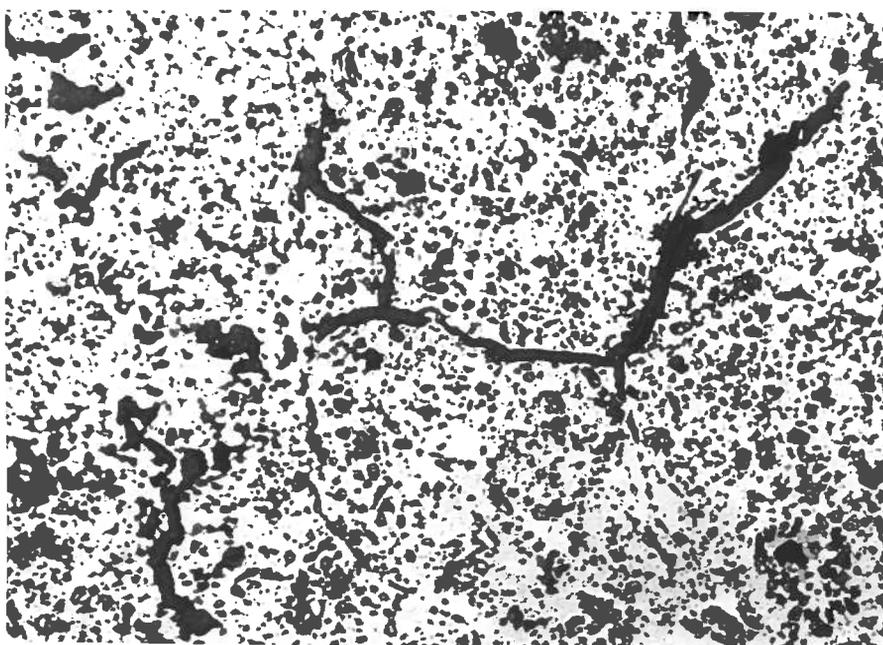


Figura 5.32 - Microestrutura do minério O calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando hematita originada da calcinação da goethita-limonita com poros grande e fissuras. Aumento de 200X usando luz comum.

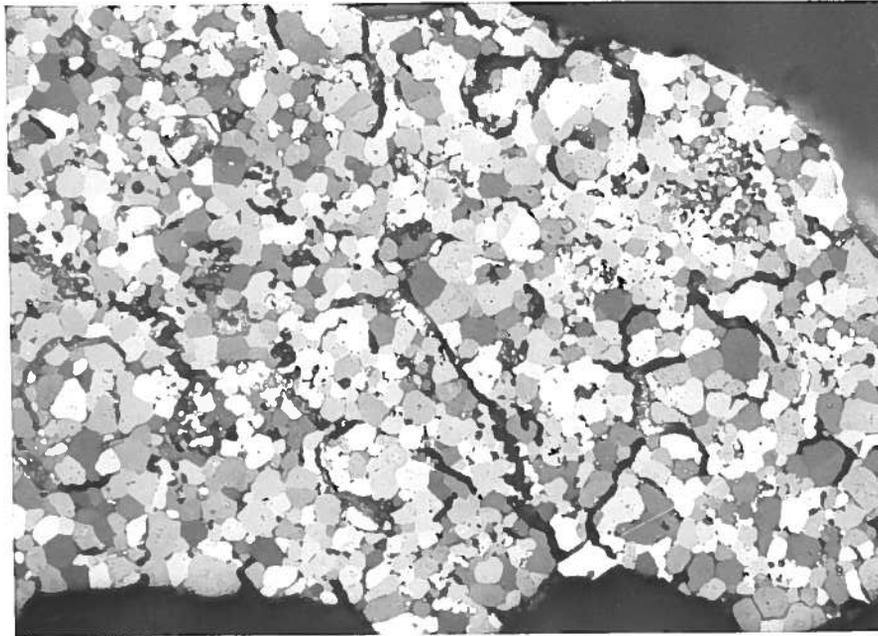


Figura 5.33 - Microestrutura do minério P calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando grãos circulares de hematita calcinada originada da goethita-limonita com poros e fissuras. Aumento de 200X usando luz polarizada.

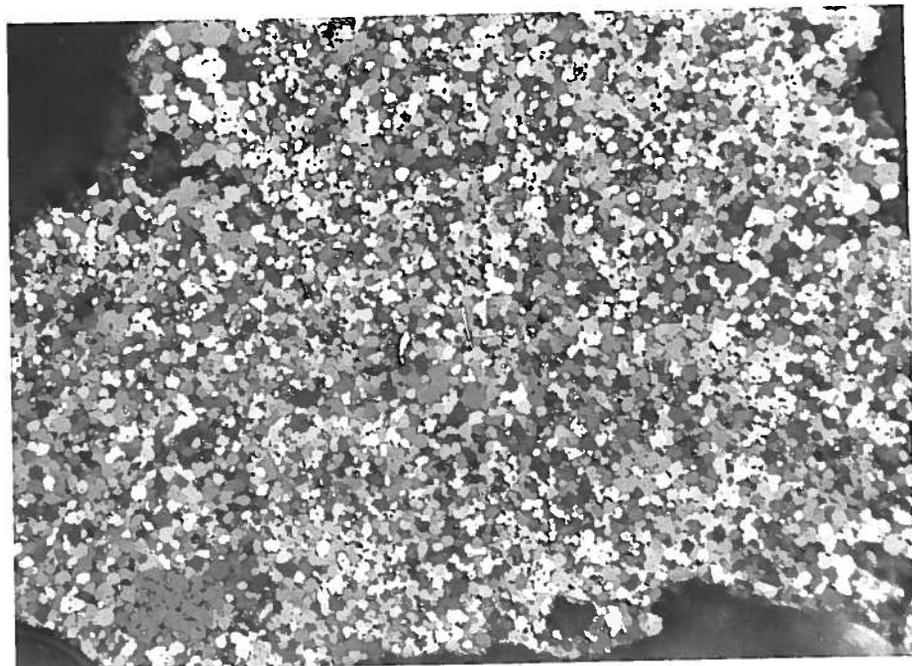


Figura 5.34 - Microestrutura do minério O calcinado a 1300°C durante 10 minutos mostrando grãos circulares de hematita originada da calcinação da goethita-limonita com poros. Aumento de 200X usando luz polarizada.

hematita calcinada com grãos com forma circular e diferentes tamanhos. A partir destas figuras verifica-se que o tipo de goethita-limonita (como revelado pelo grau de hidratação do óxido de ferro) exerce maior influência sobre a forma final da hematita calcinada que o tempo de calcinação, o minério O apresentou hematita calcinada com grãos menores que o minério P mesmo tendo sido calcinada por um tempo maior.

- Aparente crescimento dos grãos. De difícil observação (particularmente se qualitativa) para o tempo de duração da calcinação empregado (máximo de 30 minutos a 1300°C), só teria ocorrido nos minérios com hematita muito fina (minério M).

Como pode ser observado a partir da comparação entre as Figuras 5.7 e 5.35, microestrutura do minério M "in natura" e calcinado, tem-se algumas evidências de que este crescimento tenha ocorrido. O minério M "in natura" apresentou a maior parte dos seus grãos com o tamanhos muito finos e finos, Figuras 5.7, após a calcinação passou a apresentar uma quantidade bem maior de grãos maiores, Figuras 5.35.

- Surgimento de magnetita secundária. Uma evidência de que ela tenha ocorrido e o aumento do teor de FeO com o tempo. A partir das Figuras 5.36 e 5.37 mostrando microestruturas do minério R calcinado em tempos diferentes vê-se que ela ocorreu preferencialmente junto aos poros e contornos de grão. Outra característica deste tipo de magnetita é que só foi visível quando observada em luz polarizada.
- Efeito do tempo de duração da calcinação. Observou-se, ao comparar amostras dos minérios calcinados nos cinco tempos escolhidos para a duração do tratamento, que o prolongamento do tempo de calcinação não introduziu alterações observáveis no microscópio de maior significado seja na constituição seja na microestrutura dos minérios

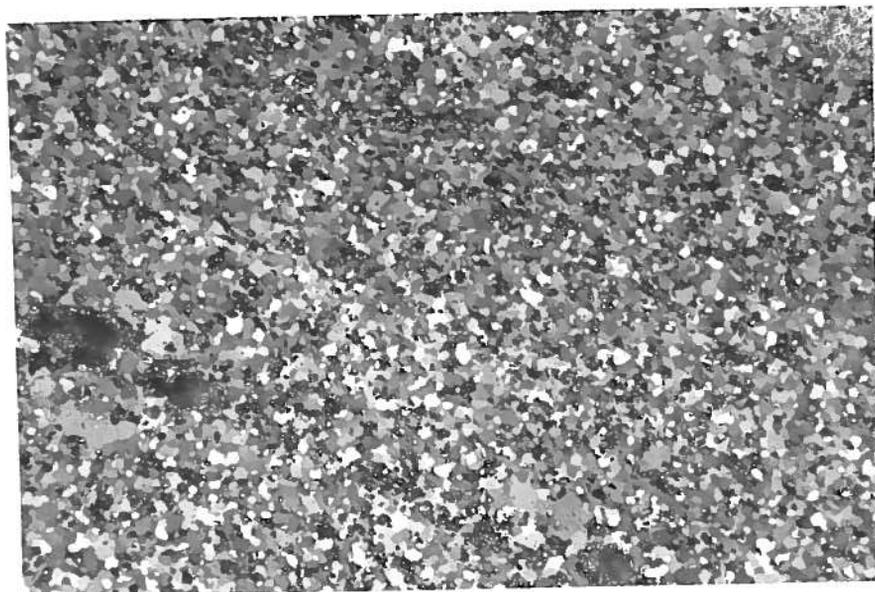


Figura 5.35 - Microestrutura do minério M calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando crescimento de grãos na hematita. Aumento de 200X usando luz polarizada.

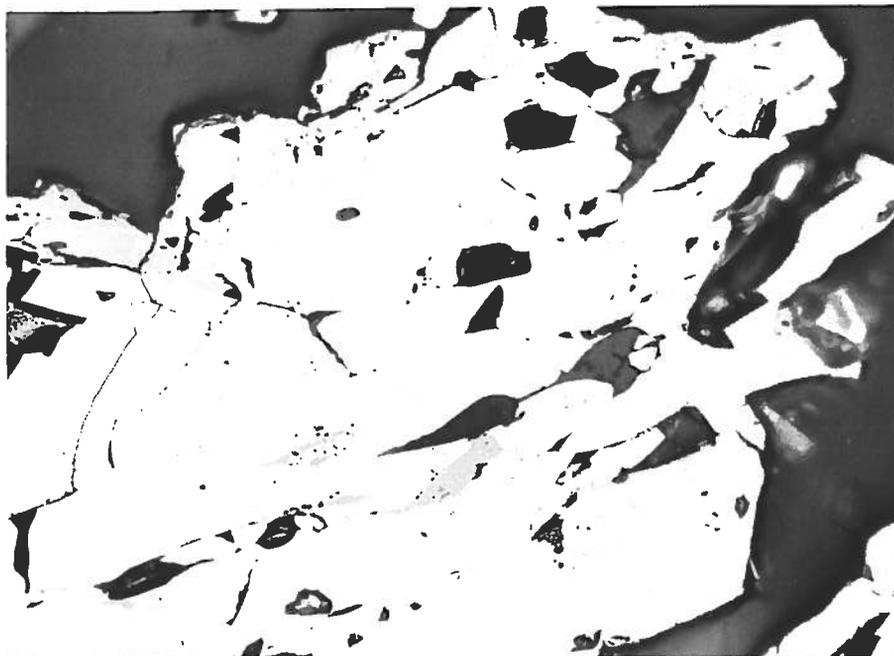


Figura 5.36 - Microestrutura do minério Q calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando grãos de hematita contendo magnetita secundária. Aumento de 200X usando luz polarizada.

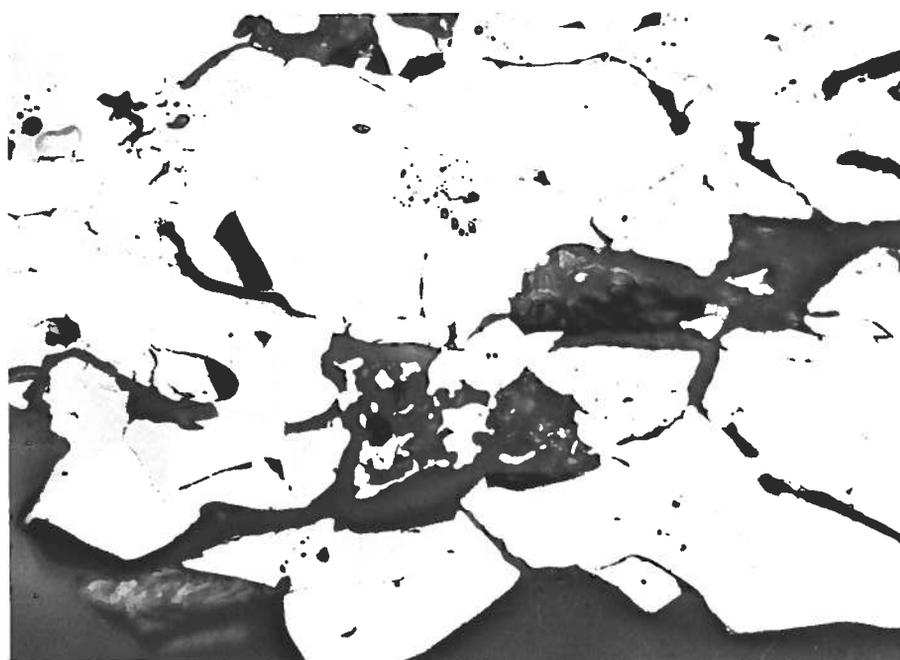


Figura 5.37 - Microestrutura do minério Q calcinado a 1300°C durante 10 minutos mostrando grão de hematita com magnetita secundária. Aumento de 200X usando luz polarizada.

calcinados, uma vez que os efeitos da calcinação aparentemente já se fazem quase todos presentes nas amostras calcinadas em tempos muito curtos.

5.3 Resultados dos Ensaios de Tamboramento

5.3.1 Descrição fenomenológica das observações

A resistência ao tamboramento dos seis minérios estudados "in natura" e calcinados a 1300°C em diferentes tempos estão apresentados na TABELA V.4. Acredita-se que mesmo tendo sido o ensaio de tamboramento realizado em amostras de pequeno tamanho formadas por partículas de pequenas dimensões a análise dos resultados não foi comprometida já que esta foi feita comparativamente.

Considerando a natureza geológica dos minérios, os resultados da resistência ao tamboramento foram apresentados divididos em dois grupos, um formado pelos minérios hidratados e o outro pelos minérios metassomáticos, Figuras 5.38 e 5.39.

Segundo essas figuras, observou-se que:

- 1.a - Para os minérios hidratados "in natura", a resistência ao tamboramento diminui com o aumento da perda ao fogo;

TABELA V.4 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS MINÉRIOS "IN NATURA" E CALCINADOS EM TEMPOS DIFERENTES.

Tempo de calcinação, min	Índice de resistência ao tamboramento (% > 0,5 mm)					
	Minérios					
	M	N	O	P	Q	R
0	97,5	95,2	94,7	94,2	95,4	90,1
3	98,3	97,2	95,4	92,6	97,1	94,5
5	98,6	96,3	95,9	95,8	97,1	95,4
10	97,8	97,1	96,8	97,2	96,4	95,7
15	98,4	97,4	96,8	93,8	95,4	96,1
30	98,2	97,9	97,2	93,8	96,0	96,0

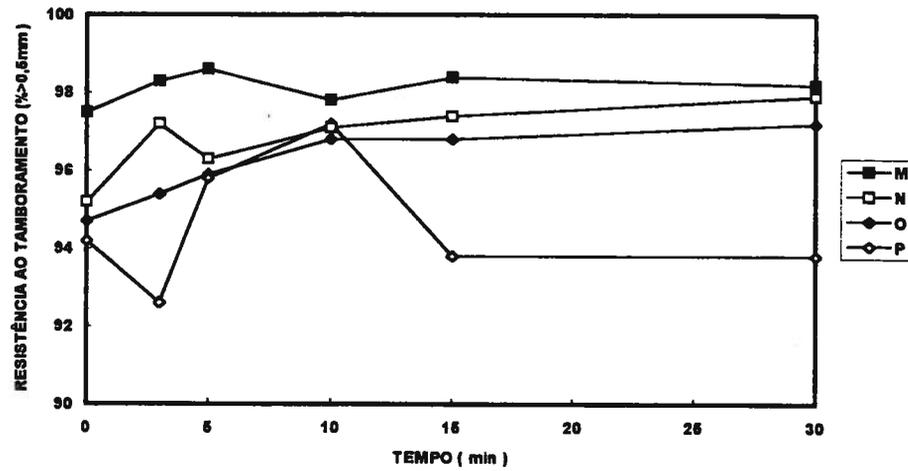


Figura 5.38 - Resistência ao tamboramento em função do tempo de calcinação dos minérios hidratados.

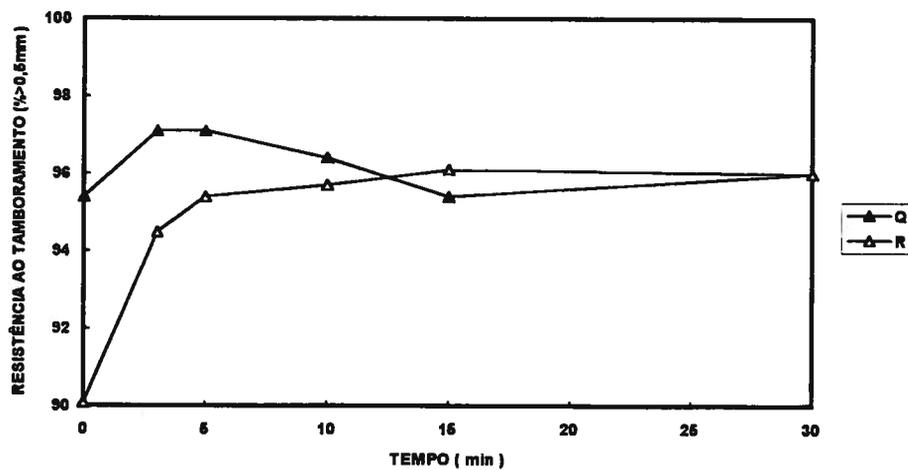


Figura 5.39 - Resistência ao tamboramento em função do tempo de calcinação dos minérios metassomáticos.

1.b - Para os minérios metassomáticos "in natura", a resistência ao tamboramento parece diminuir com o aumento do tamanho de grão (uma vez que esta observação se refere a apenas dois minérios);

2 - Em geral, a resistência ao tamboramento para os vários minérios tende a aumentar com o aumento do tempo de calcinação sem, no entanto, alterar a posição relativa deles. Este aumento no valor da resistência com o tempo ocorre com taxas decrescentes, com o valor da resistência tendendo a um valor constante;

Dos resultados apresentados chama-se a atenção para as variações ocorridas no valor do índice de resistência do minério P e para a diminuição no valor do índice do minério Q depois de 5 minutos de calcinação. O minério P tem este comportamento principalmente pelos poros grande existentes em sua estrutura e pela forma com está distribuída a goethita-limonita. Para o minério Q mesmo ocorrendo uma diminuição no valor do índice de resistência com o tempo de calcinação observa-se que o menor valor da resistência encontrado foi igual ao do minério "in natura".

A ordem de crescente de valores dos índices de resistência ao tamboramento dos minérios estudados "in natura" é a seguinte: R, P, O, N, Q e M. As Figuras 5.40 e 5.41 comparam os valores dos índices obtidos nos experimentos com o valor correspondente ao índice de dos índices nos dois casos foi elevada e altamente significativa, com $R = 0,95$ e $P = 0,0033$. Verifica-se a partir destas figuras que a ordem de crescimento do valor do índice de resistência ao tamboramento nos dois casos é a mesma, e que este resultado além de confirmar os valores obtidos nos ensaios utilizando minérios finos mostra que parece existir uma tendência, a ser confirmada, de que a ordem dos valores dos índices de resistência mecânica dos minérios não é modificada a medida que as partículas dos minérios diminuem, e de que existe a possibilidade da realização de ensaios para a medida desta propriedade mecânica utilizando

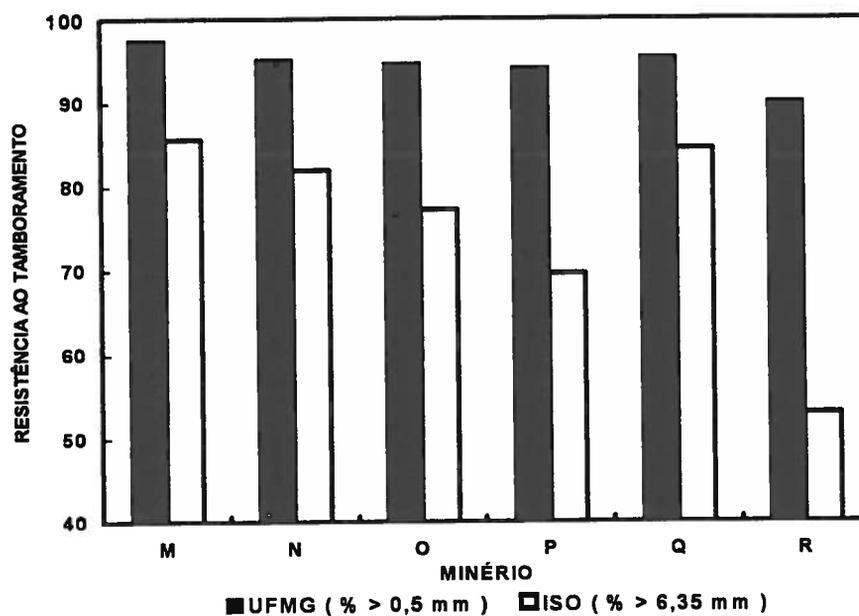


Figura 5.40 - Resistência ao tamboramento do minério "in natura" fino e do minério "in natura" granulado.

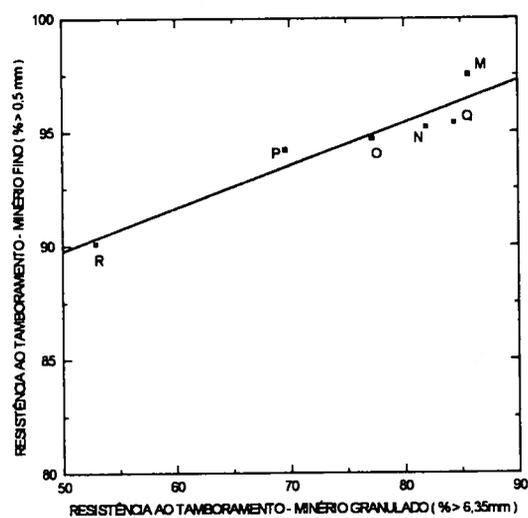


Figura 5.41 - Correlação entre a resistência ao tamboramento do minério "in natura" fino e do minério "in natura" granulado.

amostras constituídas por partículas pequenas e portanto de pequeno porte (se se mantiver constante o número de partículas) resistência ao tamboramento para os mesmos minérios "in natura" granulados*.

5.3.2 Considerações sobre a resistência ao tamboramento do minério "in natura"

Como foi mostrado no item 5.1 os minérios estudados apresentam características em sua estrutura bem distintas (mesmo para minérios do mesmo tipo, como O e P). Assim as características constitucionais ou mineralógicas (natureza química dos minerais de ferro) e morfológicas (formas da hematita, da magnetita, e do hidróxido de ferro), tamanho dos grãos, particularmente dos óxidos predominantes de ferro, porosidade e estrutura dos poros são alguns dos fatores que irão determinar a diferença no valor do índice de resistência ao tamboramento dos minérios "in natura".

Efeito da distribuição granulométrica do minério. Como foi discutido na revisão os três tipos de minérios, de acordo com a classificação da CVRD (tipos A, B e C), podem gerar, quando de sua

lavra, "sinter feeds" com características granulométricas próprias, o do tipo A sendo mais grosso, o do tipo B contendo mais finos e o do tipo C em geral de tamanho intermediário, isento de grosso e fino, TABELAS III.6 e III.7.

Neste estudo foram usados minérios representando os três tipos segundo este critério de classificação, TABELA IV.2. Assim a partir da análise granulométrica e da caracterização mineralógica dos seis minérios utilizados tem-se a TABELA V.5.

* Resultados fornecidos por P. Pinheiro & A. N. de Souza Neto, relativo a trabalho ainda não publicado

TABELA V.5 - CLASSIFICAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO PARA SINTERIZAÇÃO POR TIPOS E SUBTIPOS USADA PELA CVRD EXEMPLIFICADA PELOS MINÉRIOS UTILIZADOS NESTE ESTUDO.

TIPO/ SUBTIPO	MINÉRIO	MINERAL DE FERRO (p/o)			DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (mm)		
		Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeOOH	+1,00	1,00+0,25	-0,25
A	M	96	--	4	62,53	21,88	15,60
A _G	N	85	3	11	58,80	24,78	16,43
A'	O	64	9	23	44,72	13,19	42,09
A'	P	75	1	24	45,05	16,38	38,57
B	Q	84	--	10	60,64	8,55	30,81
C'	R	93	--	--	28,02	10,82	61,16

Quando se compara parâmetros apropriadamente selecionados da distribuição granulométrica do "sinter feed", tomados como índices de resistência mecânica do minério, com o índice de resistência mecânica dos minérios "in natura" propriamente dito, determinado num dos ensaios padronizados de resistência mecânica a frio, como o ensaio de queda ou o ensaio de tamboreamento, verifica-se que existe uma correlação entre eles. Este fato pode ser constatado pelas Figuras 5.42 e 5.43, que correlacionam a resistência ao tamboramento com a fração de partículas maiores que 1,0 mm e o tamanho médio efetivo do "sinter feed" (média das partículas menores que 6,35 mm). Para os dois casos a correlação linear é altamente significativa, com $P = 0,007$ e $P = 0,02$, e apresenta elevados coeficientes de correlação, com valores $R = 0,93$ e $R = 0,88$.

Destes resultados conclui-se que:

- ***Existe uma correlação dos valores da resistência ao tamboramento do minério com as características granulométricas (% > 1,0 mm e tamanho médio efetivo do "sinter feed"). O minério mais grosso é mais resistente; e este fato pode ser ultimamente explicado, pelo menos em linhas gerais, pela natureza geológica do minérios.***

Efeito da perda ao fogo dos minérios hidratados. A Figura 5.44 correlaciona a perda ao fogo com a resistência ao tamboramento para os minérios hidratados. Verifica-se que a resistência ao tamboramento diminui com o aumento da perda ao fogo, dando uma correlação linear altamente significativa e elevada, com $P = 0,048$ e $R = 0,95$.

Como foi visto a perda ao fogo se correlaciona com a goethita-limonita. Quando se correlaciona a resistência ao tamboramento com a quantidade de goethita-limonita, Figura 5.45, encontra-se também uma correlação linear altamente significativa e elevada, com $P = 0,05$ e $R = - 0,88$, confirmando o efeito deste mineral na resistência mecânica.

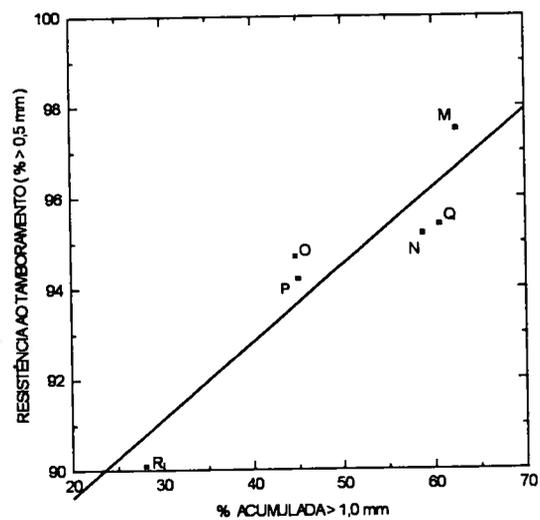


Figura 5.42 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem acumulada de partículas maiores que 1,0 mm no "sinter feed" dos minérios estudados.

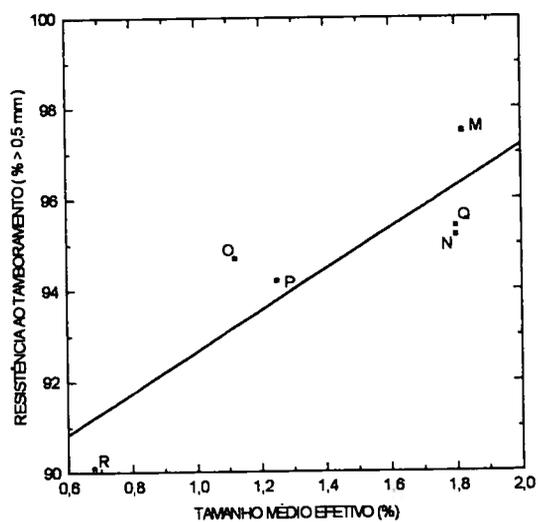


Figura 5.43 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e o tamanho médio efetivo do "sinter feed".

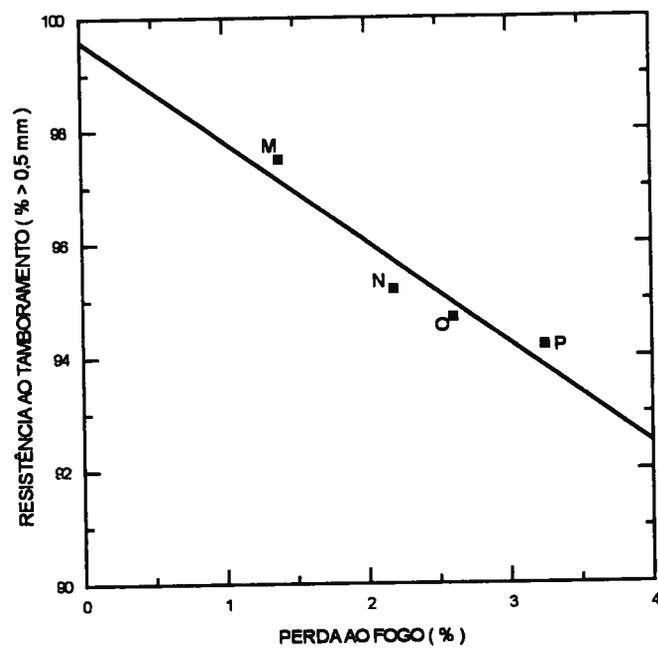


Figura 5.44 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a perda ao fogo dos minérios.

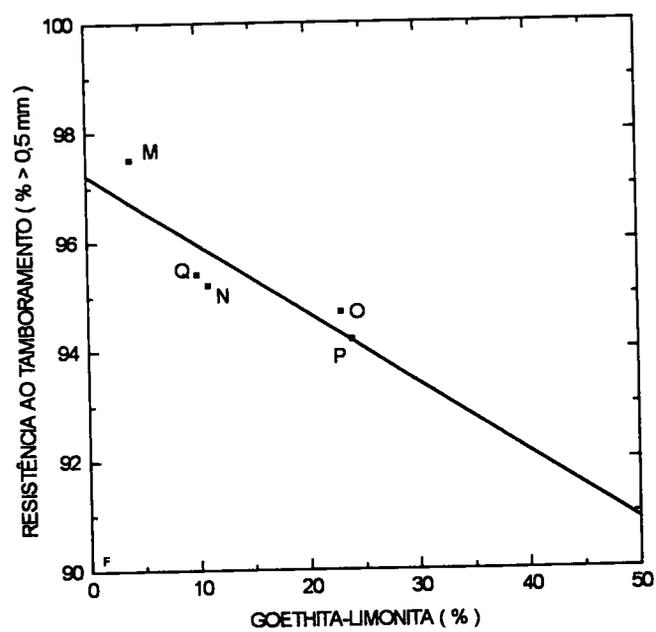


Figura 5.45 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a quantidade de goethita-limonita dos minérios.

Foi mencionado anteriormente que Bristow et al.⁽¹⁹⁾ verificaram que minérios contendo goethita apresentam grande volume de poros com diâmetro menor que 0,01 μm . Pela teoria de fratura, os poros muito pequenos e com elevada área superficial apresentam maior concentração de tensão e quando se aplica uma pequena força logo ocorre a propagação de fissuras, fragilizando e fragmentando o material⁽³⁰⁾.

Outra característica importante é a forma como a goethita-limonita está distribuída nos minérios, ora entre grãos de hematita, Figura 5.46, ora como partícula isolada, Figura 5.22. É esperado que a goethita-limonita entre grãos de hematita tenha menor susceptibilidade a fraturas, isto porque uma vez iniciada a fratura o desenvolvimento de fissuras acaba se interrompendo na partícula de hematita.

Destes resultados conclui-se que:

- ***A resistência ao tamboramento dos minérios hidratados diminui com o aumento da perda ao fogo dos minérios, portanto com o aumento da quantidade de hidróxido de ferro, goethita-limonita. A resistência ao tamboramento é maior para minérios que apresentam a goethita-limonita entre os grãos de hematita e não em bolsões isolados.***

Efeito do tamanho e forma dos poros e grãos na resistência dos minérios. A partir dos resultados obtidos no estudo microscópico apresentados no item 5.1 e de observações nas seções polidas dos seis minérios, verificou-se que os diferentes tamanho e forma dos poros, tamanho e textura dos grãos dos minerais úteis nas partículas de minérios exercem influência na resistência ao tamboramento. Para determinar esta influência foram calculadas as correlações dos valores referentes ao tamanho e textura dos grãos dos seis minérios com a resistência ao tamboramento e feitas observações qualitativas nas seções polidas que propiciaram algumas conclusões.

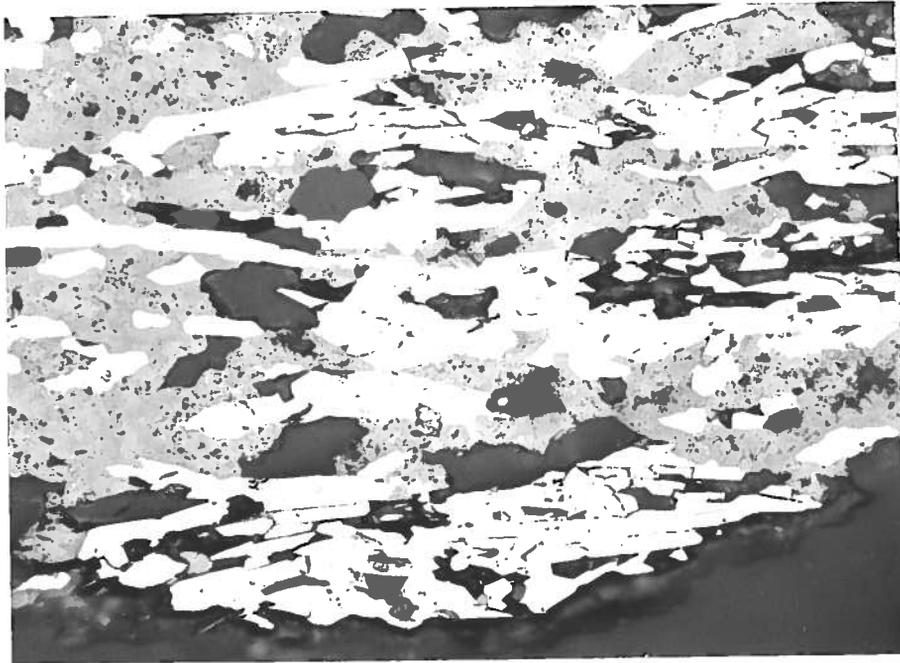


Figura 5.46 - Microestrutura do minério O "in natura" mostrando goethita-limonita entre grãos de hematita. Aumento de 200X usando luz comum.

No que se refere a tamanho de grão foi observada a tendência de aumento da resistência com o aumento da porcentagem de grãos de menor diâmetro, Figuras 5.47 a 5.50. Os valores dos coeficientes de correlação e da qualidade de ajustes nestes casos não foram elevados nem significativos. Apesar da qualidade dos ajustes das curvas não serem satisfatórios observou-se que existe uma tendência no comportamento concordante com o descrito na literatura, segundo o qual a fragmentação dos minerais de ferro é aparentemente inter e não transgranular, e de que adicionalmente parece haver a tendência dos minérios se tomarem mais frágeis a medida que o tamanho do cristal cresce.

A correlação entre a textura e a resistência ao tamboramento também não apresentou boa qualidade nos ajustes, Figuras 5.51 a 5.54. Os valores dos coeficientes de correlação também não foram elevados. Entretanto observa-se a tendência de um aumento da resistência para os minérios que apresentam menor quantidade de hematita granular e de hematita lamelar, possivelmente por não apresentarem hábito micáceo, e para os minérios com maior quantidade de hematita criptocristalina e hematita recristalizada (embora para estas duas texturas, o efeito possa ser mais devido ao tamanho do que à forma do grão). Nestes dois últimos casos a correlação e a qualidade dos ajustes das curvas foram as melhores, $R = 0,93$ e $P = 0,02$ para a hematita recristalizada, e $R = 0,97$ e $P = 0,15$ para as hematitas criptocristalinas.

No que se refere a observações da microestrutura foi verificado para os minérios hidratados:

- O minério M foi o que apresentou maior resistência e portanto confirma a tendência de que o tamanho do grão e a forma da hematita, grãos pequenos e na sua maior parte criptocristalinos e recristalizados, favorecem a resistência. A presença de poros muito finos e em grande quantidade pode exercer um efeito contrário, provocando uma diminuição da resistência, já que estes apresentam maiores áreas de concentração de tensão facilitando a

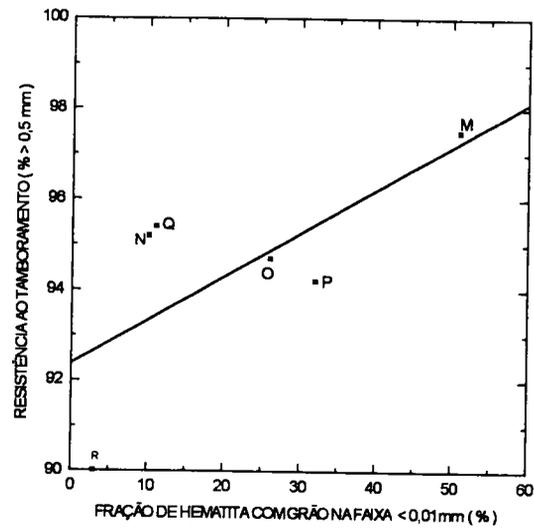


Figura 5.47 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de grãos menores que 0,01 mm.

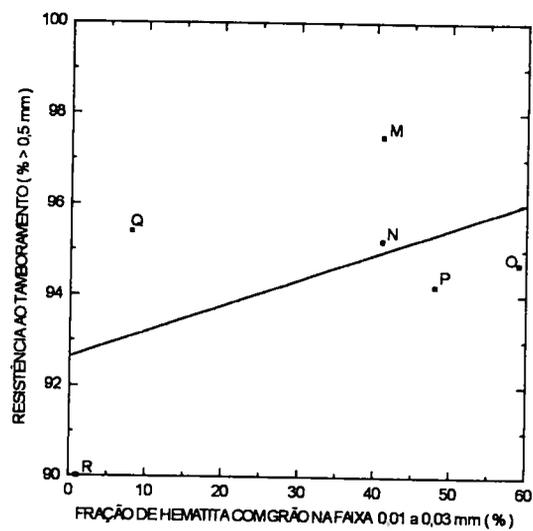


Figura 5.48 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de grãos entre 0,01 e 0,03 mm.

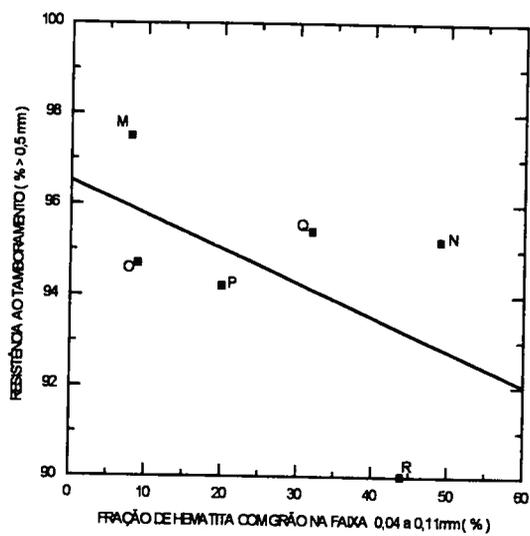


Figura 5.49 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de grãos entre 0,04 e 0,11 mm.

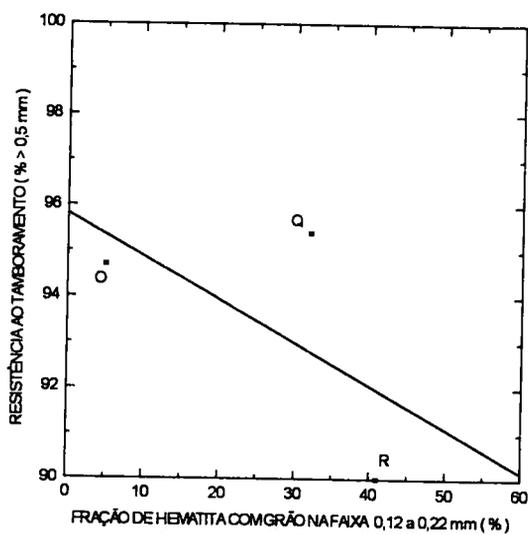


Figura 5.50 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de grãos entre 0,12 e 0,22 mm.

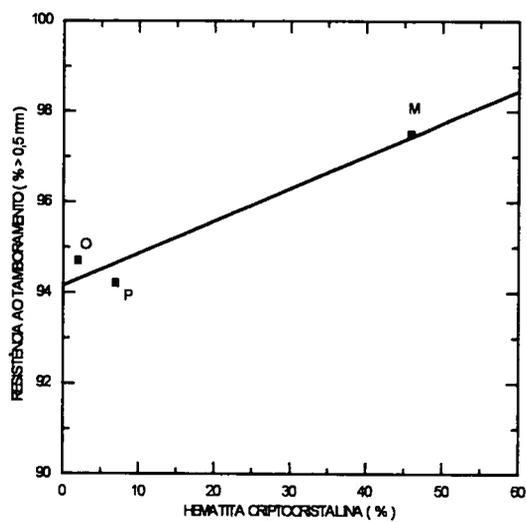


Figura 5.51 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de hematita criptocristalina.

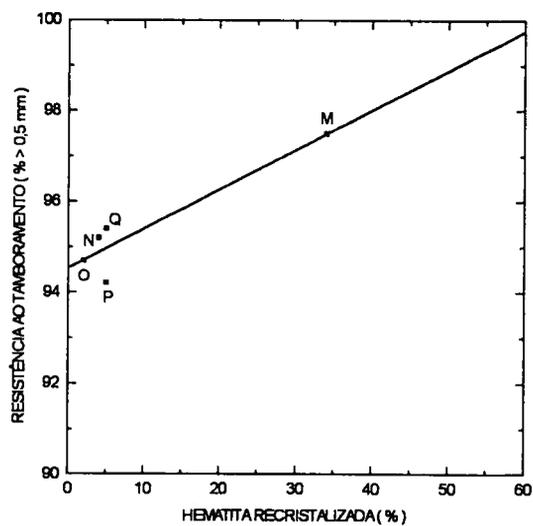


Figura 5.52 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de hematita recristalizada.

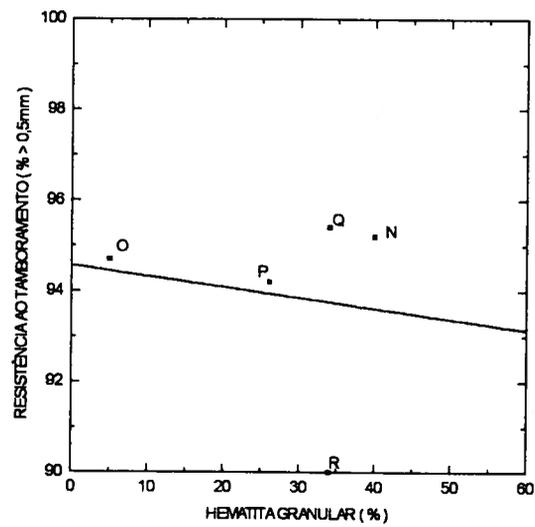


Figura 5.53 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de hematita granular.

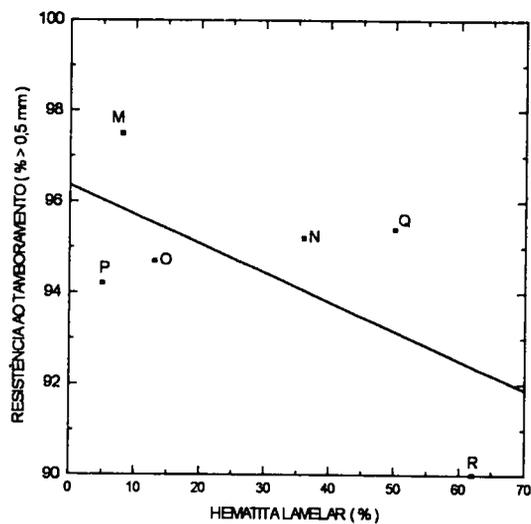


Figura 5.54 - Correlação entre a resistência ao tamboramento e a porcentagem de hematita lamelar.

fratura quando estes são submetidos a esforços mecânicos. Aparentemente, o efeito do tamanho e forma dos grãos neste caso prevalece sobre o efeito do tamanho e forma dos poros, Figura 5.7.

- O minério N apresentou resistência relativamente elevada, sendo influenciado positivamente pelo tamanho dos grãos e tendo como efeito contrário a presença de martita e da goethita-limonita, como foi discutido anteriormente, Figura 5.8.
- O minério O apresentou um valor na resistência que também pode ser considerada relativamente elevada tendo como fator positivo o tamanho de grão e como efeito contrário a grande quantidade de martita e goethita-limonita, Figura 5.9.
- O valor do índice de resistência do minério P é elevado, sendo influenciada positivamente pelo tamanho de grão e tendo como efeito contrário principalmente a grande quantidade de martita, acompanha por poros grandes, e de goethita-limonita, Figura 5.10.

e para os minérios metassomáticos que;

- O minério Q apresentou um valor do índice de resistência elevado tendo como fator positivo o fato de ser uma hematita mais compacta, com poucos poros, e não tendo efeito contrário muito pronunciado, em virtude de seu grão ser de tamanho médio, Figura 5.11.
- O minério R apresentou o menor valor do índice de resistência e teve como principais fatores o tamanho e forma do grão (grãos grandes predominantemente com forma lamelar), que, como já foi mencionado, apresenta neste caso hábito micáceo, Figura 5.12.

Destes resultados conclui-se que:

- ***A correlação entre a resistência ao tamboramento dos minérios com suas características texturais apresenta a tendência esperada segundo os princípios expostos na revisão da literatura (maior resistência com grão menores e equiaxiais), o que pode ser confirmado com a análise qualitativa das seções polidas dos minérios estudados.***

5.3.3 Considerações sobre a resistência ao tamboramento do minério calcinado

Para o minérios calcinados observa-se que ordem no aumento dos valores do índice de resistência ao tamboramento é a mesma apresentada pelos minérios antes da calcinação, ou seja, a resistência aumenta na seguinte ordem para os minérios: R, P, O, N, Q e M, Figuras 5.38 e 5.39. A partir desta constatação pode-se afirmar que a resistência ao tamboramento dos minérios calcinados é influenciada pelos fatores que afetam o valor do índice de resistência ao tamboramento dos minérios "in natura" acrescidos de efeitos menos importantes causados pelo tratamento de calcinação.

Os fenômenos causados pelo tratamento térmico de calcinação que influenciaram o valor da resistência ao tamboramento dos minérios foram provocados pelas reações de desidratação, sinterização e possivelmente de decomposição/oxidação dos óxidos de ferro.

Os efeitos provocados pela reação de desidratação, alteração na estrutura dos poros (aumento na quantidade e diminuição no tamanho) e fissuras, influem de forma negativa no valor do índice de resistência uma vez que estes elementos são regiões que apresentam elevada concentração de tensão e quando submetidos mesmo a um pequeno esforço mecânico são fraturados.

A reação de sinterização ao contrário pode ser considerada como a principal causa do aumento no valor do índice de resistência dos minérios. Portanto pode-se afirmar que a provável diminuição da porosidade e aumento no tamanho dos poros foram mais significativos que o aparecimento de fissuras.

Observa-se ainda que o decréscimo do aumento no valor do índice de resistência ao tamboramento com o tempo de calcinação indica que os efeitos provocados pela temperatura são mais significativos que os efeitos provocados pelo tempo. Assim, em função da cinética da reação, a partir de um determinado tempo as alterações na microestrutura não são muito pronunciadas, fato este que foi confirmado nas observações das seções polidas dos minérios calcinados nos cinco tempos.

Nos dois próximos itens os efeitos destes dois fenômenos, reação de desidratação e reação de sinterização, serão discutidos mais detalhadamente .

Reação de desidratação. A reação de desidratação (reação de ajuste constitucional e morfológico) como foi mencionado anteriormente produz alterações muito significativas na goethita-limonita. A avaliação dos efeitos desta reação nos minérios hidratados N, O e P, que "in natura" apresentavam uma grande quantidade de goethita-limonita, deve ser feita levando em consideração a forma como este mineral está distribuído entre as partículas dos minérios.

Observou-se que o valor do índice de resistência ao tamboramento para os minérios que apresentavam maior quantidade de goethita-limonita entre os grãos de hematita, foi maior que dos minérios que apresentavam este constituinte na sua maior parte como partículas isoladas. A verificação deste fato fica clara quando se observa as seção polida dos minérios O e P após a calcinação, Figura 5.55 e 5.56. Na foto mostrando o minério O observa-se uma goethita-limonita calcinada durante 10 minutos entre grãos de hematita. Podem ser visto poros grandes

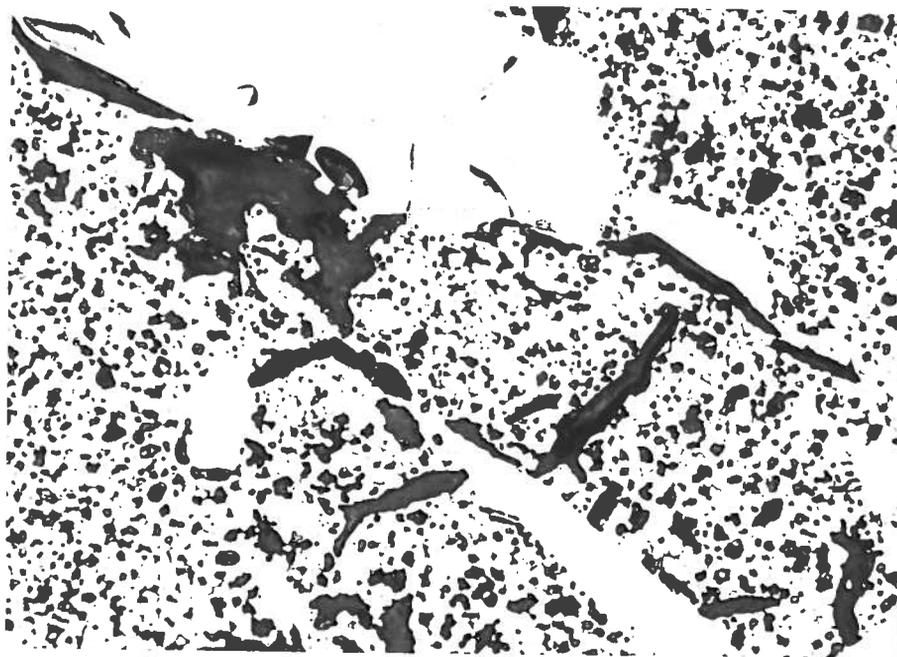


Figura 5.55 - Microestrutura do minério O calcinado a 1300°C durante 10 minutos mostrando goethita-limonita calcinada com fissuras entre grãos de hematita. Aumento 200X com luz comum.

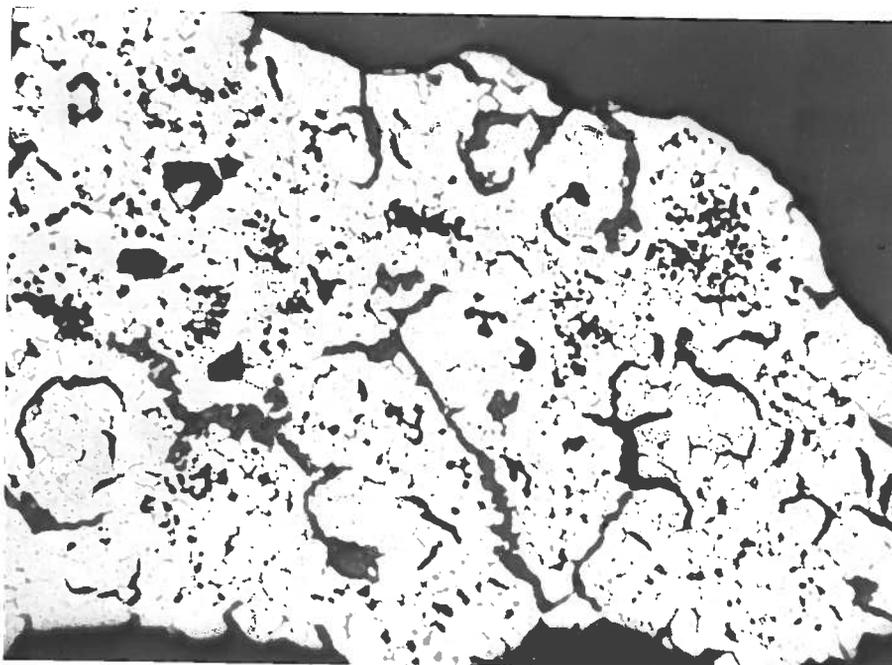


Figura 5.56 - Microestrutura do minério P calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando uma partícula isolada de goethita-limonita calcinada com fissuras. Aumento 200X com luz polarizada.

e fissuras que se encontram interrompidas junto aos grãos de hematita. Assim quando este tipo de estrutura é submetido a um esforço mecânico as fissuras não se propagaram com facilidade.

Ao contrário na foto mostrando o minério P, observa-se uma partícula isolada de goethita-limonita calcinada durante 5 minutos, vê-se uma estrutura com poros grandes e fissuras espalhadas pela partícula. Este tipo de estrutura será fraturada em várias partes com mais facilidade, mesmo quando esta partícula é submetida a um pequeno esforço mecânico, pois as fissuras se propagam mais, esta pode ter sido a causa da grande variação no valor do índice de resistência ao tamboramento apresentada pelo minério P.

Destes resultados conclui-se que:

- ***A resistência ao tamboramento dos minérios hidratados é influenciada negativamente pela reação de desidratação que ocorre no hidróxido de ferro (goethita-limonita). O valor do índice de resistência será maior ou menor para um minério hidratado, dependendo da quantidade de goethita-limonita e da forma como esta se encontra distribuída entre as partículas dos minérios.***

Reação de sinterização. A reação de sinterização (ou seja, de diminuição da porosidade) produz efeitos que podem ser considerado como sendo a principal causa do aumento no valor do índice da resistência ao tamboramento dos minérios após a calcinação. Esta afirmação tem por base a informação apresentada na revisão da literatura de que a calcinação reduz de 5 a 25% da porosidade dos minérios, tanto anidros quanto hidratados.

Outras reações de ajuste morfológico (crescimentos de grão). O crescimento de grão, que é outra reação de ajuste morfológico que normalmente acompanha a reação de sinterização, deve ser considerado em separado para três casos distintos: (1) na hematita de granulação fina, (2) na hematita lamelar e granular de granulação grossa e (3) na transformação de

goethita-limonita em grãos "circulares" crescidos de hematita (ou seja, no aparecimento de grãos "circulares" de hematita oriunda da goethita-limonita).

Na hematita, como foi discutido, o crescimento de grão parece ter ocorrido com maior intensidade nos minérios com hematita fina (ou seja, minérios supergênicos). Neste caso como o valor do índice de resistência ao tamboramento dos minérios aumentou em relação ao do minério "in natura", este efeito não deve ter sido significativo.

Quando se observa o valor do índice de resistência ao tamboramento dos minérios metassomáticos (Q e R), verifica-se que a taxa de aumento no valor da resistência nestes casos é mais elevada que no minério hidratados. A razão desta taxa mais elevada pode ter sido um fenômeno de ajuste morfológico que pode ser descrito como uma espécie de "caldeamento" do grão e que, ao contrário do crescimento de grão normal acima descrito, aumenta e não diminui a resistência mecânica da estrutura. Esse fenômeno pode ser caracterizado a partir da comparação da estrutura dos minérios "in natura" e calcinados, Figuras 5.6 e 5.57. Como mostra a Figura 5.6, no minério "in natura" os grãos apresentam contornos espaçados, algo separados, em função da forma lamelar e do próprio tamanho de grão. Com a calcinação, verificou-se que o contato entre os grãos de hematita ficou mais perfeito, menos separados e espaçados, indicando que ocorreu um ajuste morfológico, uma espécie de "caldeamento", que deve contribuir para aumentar a resistência do material, Figura 5.57.

O crescimento do grão na hematita calcinada oriunda da goethita-limonita foi uma outra forma observada de ajuste (constitucional e) morfológico, já mencionada no item 5.2. Esta transformação que ocorre na goethita-limonita parece não ter tido influência negativa maior no valor do índice de resistência ao tamboramento, pois mesmo acrescido dos efeitos negativos do aparecimento de fissuras e diminuição do tamanho dos poros, devidos à desidratação, eles

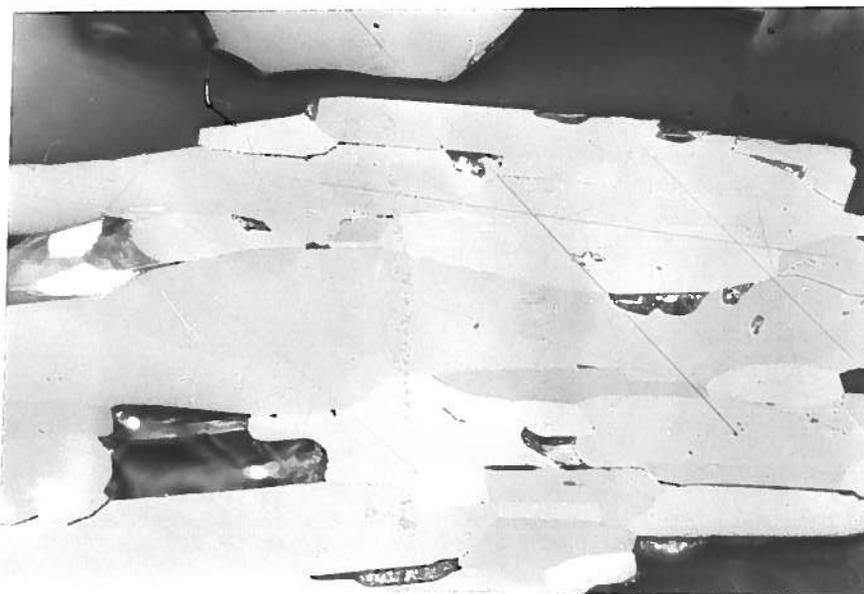


Figura 5.57 - Microestrutura do minério R calcinado a 1300°C durante 5 minutos mostrando o contato entre os grãos de hematita calcinada. Aumento 200X com luz polarizada.

foram suficientes para contrabalançar os efeitos positivos de diminuição de área superficial e porosidade da sinterização.

Assim destes resultados conclui-se que:

- *A reação de sinterização (diminuição da porosidade), que ocorre em toda as formas de minério, e a reação de ajuste morfológico chamada de "caldeamento", que ocorre principalmente nos minérios metassomáticos com grãos lamelar e granular, foram as principais causas no aumento do valor do índice de resistência ao tamboramento dos minérios calcinados.*

5.4 Resultados dos Ensaios de Desintegração

5.4.1 Descrição fenomenológica das observações

Os índices correspondentes ao efeito da calcinação na susceptibilidade à desintegração dos seis minérios estão apresentados na TABELA V.6 e Figura 5.58. Deve ser observado que o ensaio de RDI foi realizado somente para os minérios "in natura" e calcinados com o tempo de duração de 5 minutos.

Verificou-se que:

- 1a- O RDI dos minérios hidratados "in natura" aumenta com o aumento da perda ao fogo;

TABELA V.6 - ÍNDICE DE DESINTEGRAÇÃO, RDI, EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CALCINAÇÃO PARA OS DIFERENTES TIPOS DE MINÉRIOS.

Tempo de calcinação, min	RDI (% < 0,5 mm)					
	Minérios					
	M	N	O	P	Q	R
0	7,7	27,0	28,0	22,0	27,0	64,6
5	3,4	16,5	28,0	50,0	16,0	48,7

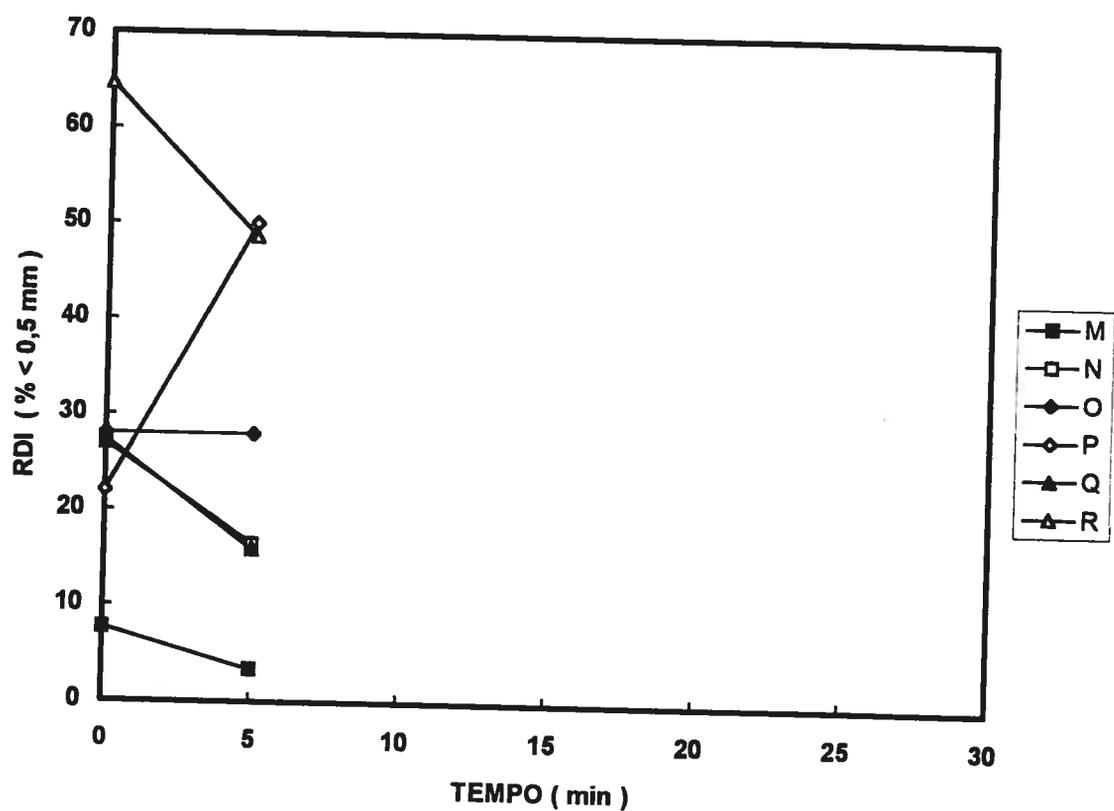


Figura 5.58 - Representação gráfica do índice de desintegração, RDI, em função do tempo de calcinação para os diferentes tipos de minérios.

- 1b - O RDI dos minérios metassomáticos "in natura" aumenta com o aumento do tamanho de grão (embora esta observação se refira a apenas a dois minérios) ;
- 2 - Nos minérios "in natura", a resistência mecânica tende a variar em sentido contrário do RDI, indicando que o aumento da resistência mecânica do minério a frio corresponde ao aumento da sua resistência mecânica, determinada concomitantemente ou após a sua redução a baixas temperaturas.
- 3 - Em geral, o RDI para os vários minérios tende a diminuir com o aumento do tempo de calcinação sem, no entanto, alterar a posição relativa deles. (Repare que essa observação é análoga à de número 2, referente ao efeito da calcinação na resistência mecânica dos minérios).
- 4 - Embora a observação que se segue decorra necessariamente das observações precedentes quanto a resistência mecânica e susceptibilidade à desintegração, é conveniente frisar que "também nos minérios calcinados, a resistência mecânica tende a variar em sentido contrário do RDI, indicando que o aumento da resistência mecânica do minério calcinado a frio corresponde ao aumento da sua resistência mecânica, determinada concomitantemente ou após a sua redução a baixas temperaturas".

Deve-se assinalar que o minério P apresentou um elevado aumento do RDI após a calcinação, sendo uma exceção entre os minérios estudados. Este minério como foi visto nos resultados referentes a resistência mecânica foi o que apresentou a maior variação deste parâmetro com o tempo de calcinação.

Quando se compara os valores dos resultados do RDI dos minérios finos obtidos neste estudo com o valor do RDI de minérios granulados "in natura", verifica-se que existe uma

correspondência entre os valores, Figura 5.59, qual seja, a ordem no aumento do valor do RDI é a mesma nos dois casos. Este fato também pode ser confirmado quando se correlaciona os dois valores, Figuras 5.60, e verifica-se que a correlação é elevada e altamente significativa, $R = 0,92$ e $P = 0,0085$. Verifica-se a partir destas figuras que a ordem de crescimento do valor do RDI nos dois casos é a mesma, e que este resultado além de confirmar os valores obtidos nos ensaios utilizando minérios finos mostra que parece existir uma tendência, a ser confirmada, de que a ordem dos valores do RDI dos minérios não é modificada a medida que as partículas dos minérios diminuem, e de que existe a possibilidade da realização de ensaios para a medida desta propriedade utilizando amostras constituídas por partículas pequenas e portanto de pequeno porte (se se mantiver constante o número de partículas).

Como foi observado a resistência mecânica tende a variar em sentido contrário do RDI. Esta observação pode ser verificada a partir da correlação entre o índice de resistência ao tamboramento e o RDI dos minérios "in natura" e calcinados durante 5 minutos, Figuras 5.61 (a) e 5.61 (b). Os valores dos índices de correlação obtidos foram $R = - 0,96$ e $P = 0,002$ para os minérios "in natura" e $R = - 0,84$ e $P = 0,03$ para os minérios calcinados, verifica-se que a correlação é elevada e altamente significativa nos dois casos.

5.4.2 Considerações sobre o RDI do minério "in natura"

Sabe-se que o RDI mede a degradação da distribuição granulométrica decorrente de três

* Resultados fornecidos por P. Pinheiro & A. N. de Souza Neto, relativo a trabalho ainda não publicado

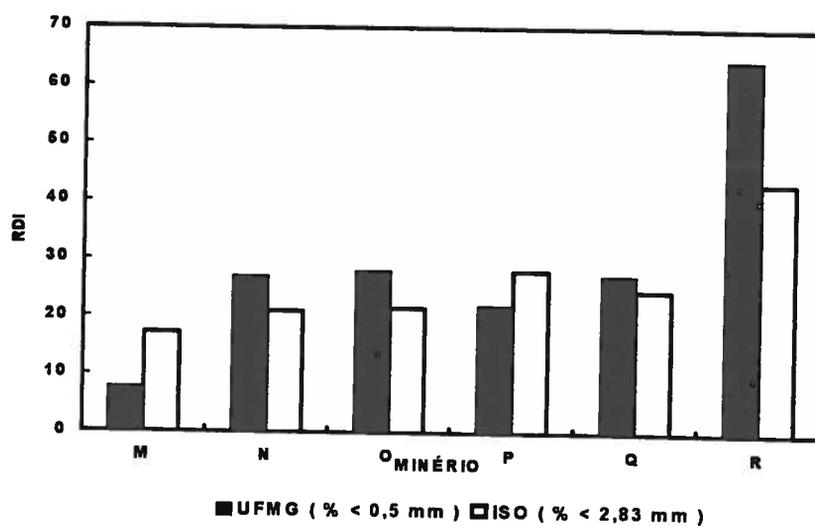


Figura 5.59 - Comparação entre o RDI de minérios finos "in natura" e RDI de minérios granulados "in natura".

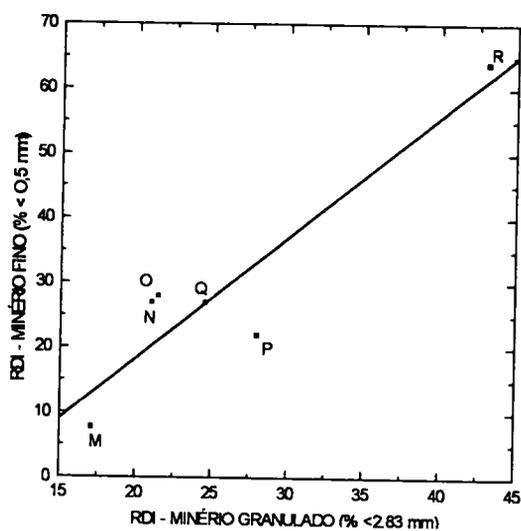


Figura 5.60 - Correlação dos valores dos índices de susceptibilidade a desintegração (RDI) dos minérios finos "in natura" e dos minérios granulados "in natura".

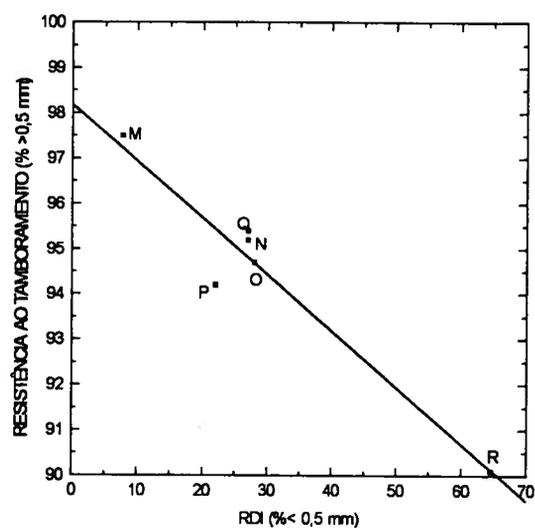


Figura 5.61 (a) - Correlação entre a resistência ao tamboramento e o RDI dos minérios "in natura".

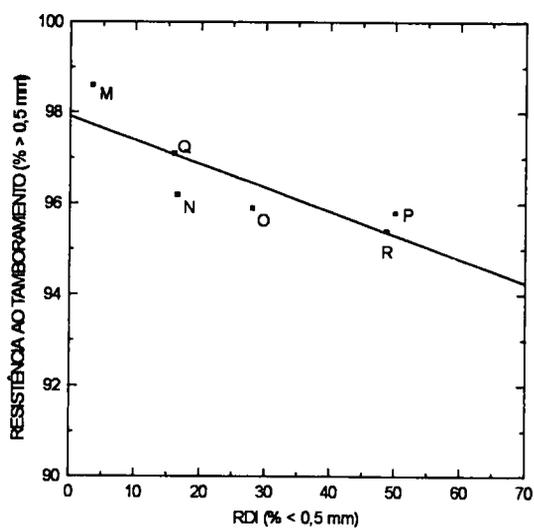


Figura 5.61 (b) - Correlação entre a resistência ao tamboramento e o RDI dos minérios calcinados durante 5 minutos.

fatores: (1) a degradação granulométrica de origem mecânica devida aos esforços de queda (impacto) e abrasão que a amostra sofre, (2) a degradação granulométrica de origem térmica devida ao choque térmico a que a amostra é submetida e (3) a degradação granulométrica de origem química devido a ação do gás redutor sobre a amostra⁽¹⁵⁾.

A degradação de origem mecânica ocorre sempre, mesmo na ausência das outras duas, simplesmente porque a amostra está sendo tamborada. A solicitação térmica pode fragmentar ou apenas fissurar o minério; neste caso, o esforço mecânico, sempre presente, acabaria por fragmentar a peça. Finalmente, a solicitação química quase sempre resulta no fissuramento da peça, que é então fragmentada pelo esforço mecânico.

Como pode ser observado a partir dessas considerações, durante o ensaio de RDI as amostras estão sujeitas a um conjunto de solicitações físicas e químicas que vão alterar sua distribuição granulométrica. Na sequência serão discutidos os efeitos destas solicitações para o minério "in natura" e calcinado.

Da correlação apresentada na Figura 5.61 conclui-se que a degradação de origem mecânica do RDI é fortemente influenciado pelos fatores que determinam a resistência ao tamboramento TI dos minérios "in natura". Pode-se afirmar portanto que o valor encontrado no RDI do minério "in natura", como ocorreu para o valor do índice de resistência ao tamboramento, é influenciado pelas características constitucionais ou mineralógicas (natureza química dos minerais de ferro) e morfológicas (formas da hematita, da magnetita, e do hidróxido de ferro), tamanho dos grãos, e particularmente dos poros e a estrutura dos poros.

Assim, a partir do resultado, de que o RDI reflete primordialmente a resistência mecânica, foram também correlacionados os fatores que influenciaram mais significativamente o índice de resistência ao tamboramento com os valores do RDI. O efeito da distribuição

granulométrica do minério, mostrando que o minério mais grosso e resistente também apresenta melhor RDI, está mostrado na Figura 5.62. Para os minérios hidratados, o RDI aumenta com o aumento da perda ao fogo e com o aumento da quantidade de goethita-limonita, Figuras 5.63 e 5.64. Como pode ser observado estes resultados mantêm a mesma tendência encontrada quando foram correlacionados os valores referentes ao índice de resistência ao tamboramento.

A estes resultados deve-se acrescentar os efeitos decorrentes da degradação granulométrica de origem térmica e de origem química devido a redução. A degradação de origem térmica ocorre principalmente em função da reação de desidratação; a sua importância sendo ditada por vários fatores associados a presença, disposição e oclusão de minerais hidratados, tanto óxidos quanto silicatos. Em geral, a forma mais virulenta desse fenômeno, conhecida como crepitação, se dá em minérios ricos, anidros e xistosos. Os minérios hidratados, que contêm hidróxido de ferro (goethita-limonita), são também em geral porosos e não xistosos, apresentando apenas manifestações brandas do fenômeno.

A degradação granulométrica de origem química devido a reação de redução ocorre sempre que a hematita é reduzida a magnetita. Existem várias explicações para a sua causa, mas a melhor se baseia na observação de que a magnetita pode surgir com duas morfologias, a baixas temperaturas, uma na forma de esfero-cones nucleados repetida e espaçadamente e outra numa forma de Widmanstätten, ao longo dos planos basais da hematita (ou octaédricos da magnetita), a primeira sendo mais prejudicial à resistência mecânica do minério, por propiciar mas facilmente a formação de fissuras.

De qualquer maneira, as contribuições térmica e química, se importantes, não podem ser muito diferenciadas para os vários minérios, pois, como se viu, a resistência mecânica desses parece ser o fator primordial no controle do seu RDI.

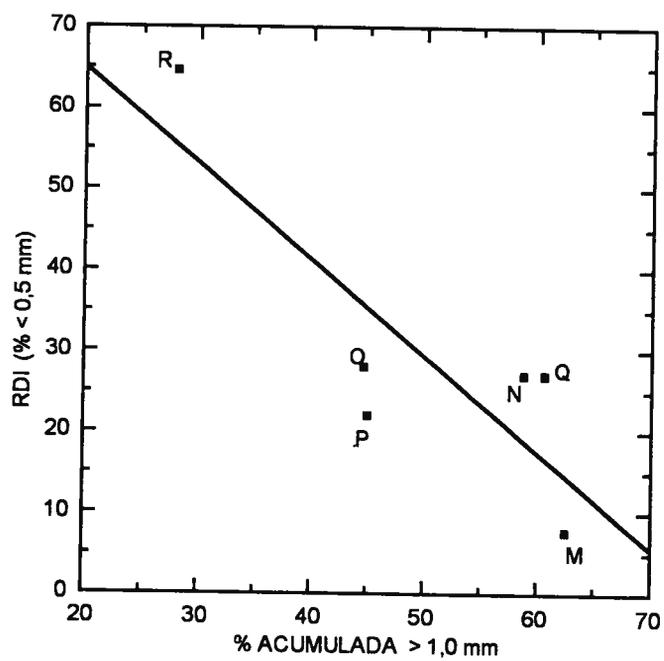


Figura 5.62 - Correlação entre o RDI dos minérios "in natura" e a porcentagem acumulada de partículas menores que 1,0 mm no "sinter feed".

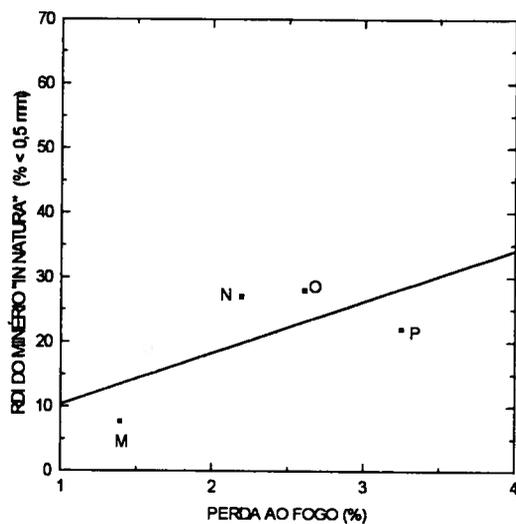


Figura 5.63 - Correlação entre o RDI dos minérios "in natura" e a perda ao fogo.

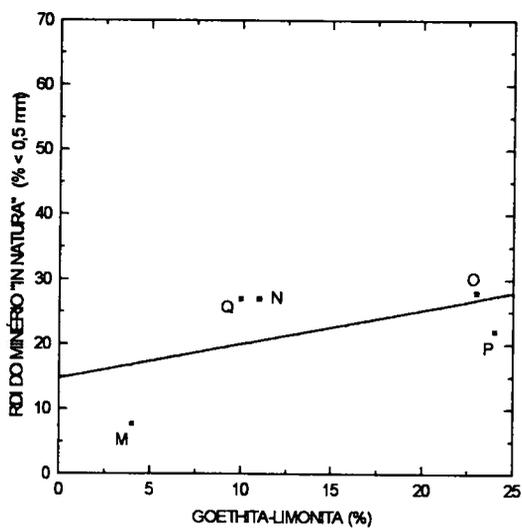


Figura 5.64 - Correlação entre o RDI dos minérios "in natura" e quantidade de goethita-limonita.

Destes resultados conclui-se que:

- ***Existe uma boa correlação entre os índices de resistência ao tamboramento e o RDI dos minérios "in natura" indicando que os fatores responsáveis pela degradação granulométrica de origem mecânica no RDI são os mesmos que determinam a resistência ao tamboramento. E que a degradação de origem química é maior para minérios contendo goethita-limonita.***

5.4.3 Considerações sobre o RDI do minério fino calcinado

Como foi observado a calcinação causa uma diminuição no valor do RDI do minério calcinado em relação ao RDI do minério "in natura". Comparando estes resultados observa-se que a ordem dos minérios não é alterada, exceto para o minério P, pois os minérios que apresentaram maior RDI antes da calcinação também apresentaram maior RDI após a calcinação. A ordem crescente dos minérios quanto ao valor do RDI, antes e após a calcinação, é: M, Q, N, O e R.

A partir desta observação verifica-se que os valores do RDI dos minérios calcinados foram influenciados pelos fatores que causaram a desintegração do minério "in natura" acrescido dos fenômenos provocados durante a calcinação (diminuição da porosidade, aumento no tamanho dos poros e aparecimento de fissuras). Estes fenômenos responsáveis por alterações na estrutura dos minérios calcinados atuam no sentido de proporcionar uma melhora no valor do RDI na maioria dos casos.

A partir destes resultados foram correlacionados os fatores que influenciaram mais significativamente o índice de resistência ao tamboramento com os valores do RDI para os minérios calcinados durante 5 minutos, Figuras 5.65 a 5.67. A tendência apresentada foi: os minérios mais grossos, com menor perda ao fogo e com menor quantidade de goethita-limonita apresentam menor RDI.

Um efeito da calcinação, que provavelmente causou a melhora no RDI do minério, foi a possível diminuição da porosidade e principalmente da área superficial dos poros causada pela reação de sinterização. Este fenômeno além de minorar o efeito da desintegração granulométrica de origem mecânica melhora também contribuição de origem química à degradação granulométrica, já que, com a diminuição do volume e área dos poros, a redutibilidade dos minérios será diminuída.

Como foi observado, dos seis minérios estudados, os minérios O e P são os mais hidratados e portanto os que apresentaram grandes quantidades de goethita-limonita. No minério O o RDI se manteve praticamente constante e no minério P apresentou expressivo aumento após a calcinação. Esses comportamentos podem ser explicados, como foi discutido anteriormente, pelo aparecimento de fissuras, e possivelmente grandes poros, na goethita-limonita durante o tratamento de térmico da calcinação. Ademais, e esse fato parece se coadunar com o comportamento em discussão, foi visto que o minério P apresentou uma grande variação no valor da resistência ao tamboramento ao longo da calcinação e que o possível motivo deste comportamento em relação a outro minério contendo grande quantidade de goethita-limonita como o minério O seria a forma como este constituinte mineralógico se encontrava presente nas partículas do minério. No caso do minério O a goethita-limonita se encontra predominantemente dispersa entre os grãos de hematita, de modo a poder ter interrompido e limitado a propagação das fissuras, e no caso do minério P ela se encontra em bolsões isolados, que apresentaram grandes quantidades de fissuras após a calcinação.

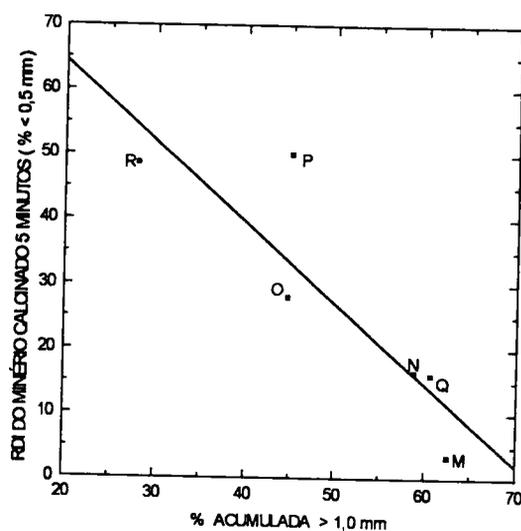


Figura 5.65 - Correlação entre o RDI dos minérios calcinados durante 5 minutos e quantidade de partículas menores que 1,0 mm no "sinter feed".

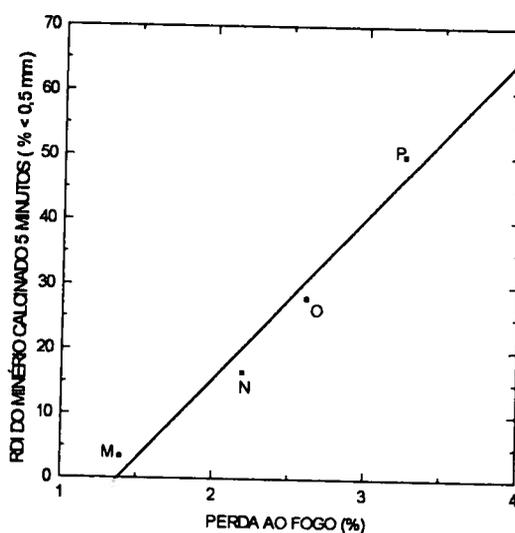


Figura 5.66 - Correlação entre o RDI dos minérios calcinados durante 5 minutos e a perda ao fogo.

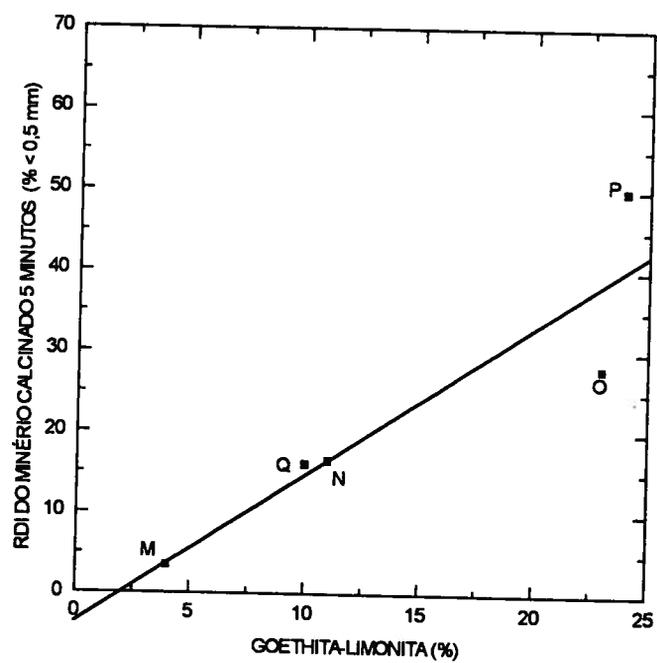


Figura 5.67 - Correlação entre o RDI dos minérios calcinados durante 5 minutos e quantidade goethita-limonita.

Assim pode-se dizer que as alterações microestruturais que ocorrem nos minérios calcinados serão as responsáveis pela alteração no valor do RDI, maior resistência mecânica e menor extensão da reação de redução, em relação aos minérios "in natura".

Destes resultados conclui-se que:

- ***Existe uma boa correlação entre os índices de resistência ao tamboramento e o RDI dos minérios calcinados indicando que os fatores responsáveis pela degradação granulométrica de origem mecânica no RDI são os mesmos que atuam na determinação da sua resistência ao tamboramento. E que a degradação de origem térmica e química é maior para minérios contendo goethita-limonita.***

5.5 Resultados dos Ensaios de Redução

5.5.1 Descrição fenomenológica das observações

Os valores correspondentes aos índices de redutibilidade absoluta dos seis minérios estudados estão mostrados na TABELA V.7. A partir desses dados foram feitos os gráficos do índice de redutibilidade absoluta em função do tempo de calcinação, Figuras 5.68, e do valor relativo do índice de redutibilidade absoluta em função do tempo de calcinação, Figura 5.69.

Para maior compreensão do efeito da calcinação na redutibilidade dos minérios apresenta-se também os valores do grau de redução para o tempo de 34 minutos, TABELA V.8 e Figuras 5.70 e 5.71.

TABELA V.7 - ÍNDICE DE REDUTIBILIDADE ABSOLUTA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE
CALCINAÇÃO PARA OS DIFERENTES TIPOS DE MINÉRIOS "IN NATURA" E
CALCINADOS NOS DIFERENTES TEMPOS.

Tempo de calcinação, min	Índice de redutibilidade absoluta dR/dt ($O/Fe = 0,9$), % O_2 /min					
	Minérios					
	M	N	O	P	Q	R
0	1,59	1,40	1,53	1,51	0,95	0,84
3	1,71	1,34	1,35	1,61	0,89	0,84
5	1,63	1,30	1,33	1,75	0,84	0,76
10	1,58	1,34	1,24	1,61	0,85	0,86
15	1,52	1,33	1,28	1,64	0,92	0,80
30	1,41	1,22	1,13	1,29	0,89	0,75

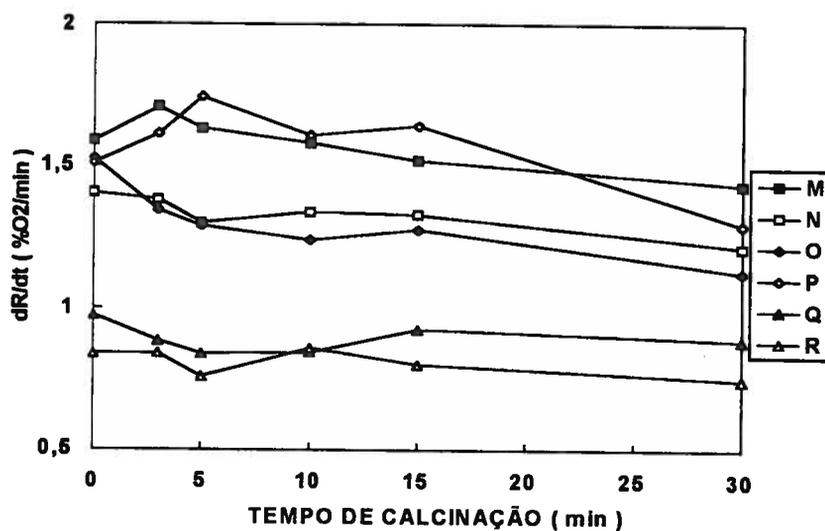


Figura 5.68 - Representação gráfica do índice de redutibilidade absoluta em função do tempo de calcinação para os diferentes tipos de minérios.

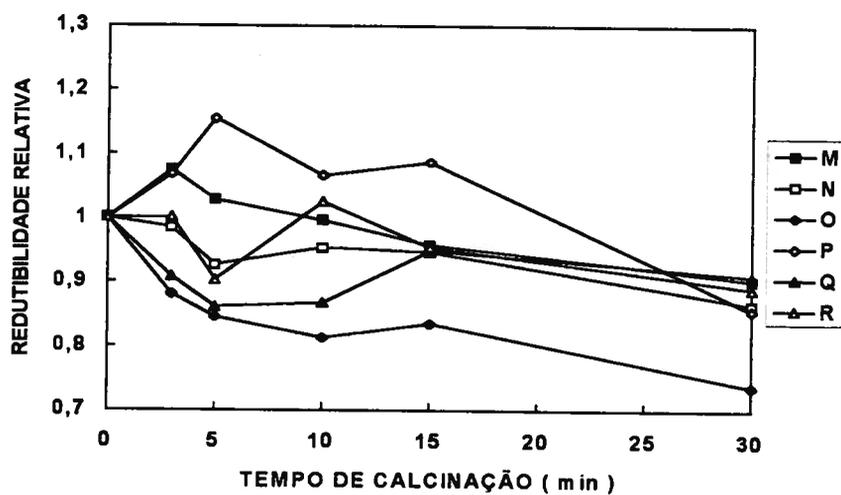


Figura 5.69 - Representação gráfica do índice relativo da redutibilidade absoluta em função do tempo de calcinação para os diferentes tipos de minérios.

TABELA V.8 - GRAU DE REDUÇÃO PARA O TEMPO DE 34 MINUTOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CALCINAÇÃO PARA OS DIFERENTES TIPOS DE MINÉRIOS.

Tempo de calcinação, min	Grau de redução para tempo de 34 minutos, %					
	Minérios					
	M	N	O	P	Q	R
0	61,81	59,10	61,87	61,51	50,73	47,67
3	65,39	56,31	57,13	61,96	48,08	45,31
5	62,27	55,25	57,48	65,36	46,81	42,40
10	64,65	55,50	54,09	62,11	45,04	43,91
15	61,64	55,60	54,18	62,66	46,06	43,08
30	58,71	50,16	49,52	54,62	45,61	40,63

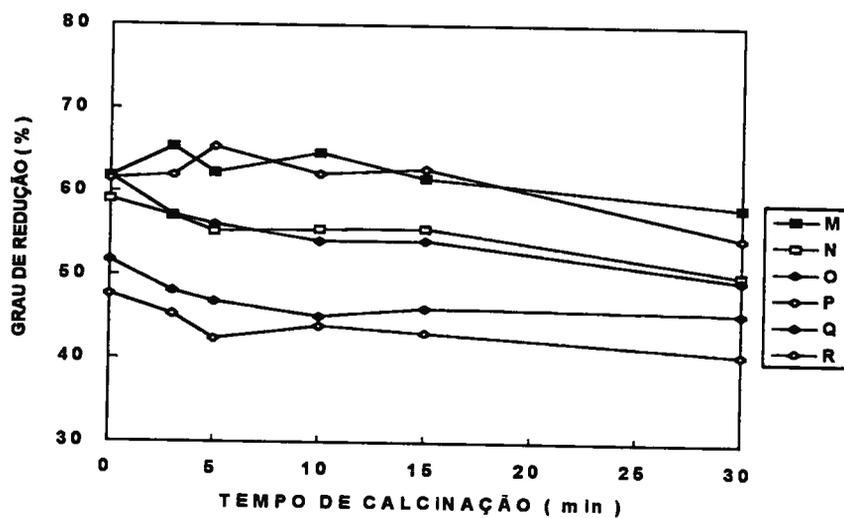


Figura 5.70 - Representação gráfica do grau de redução para o tempo de 34 minutos, em função do tempo de calcinação para os diferentes tipos de minérios.

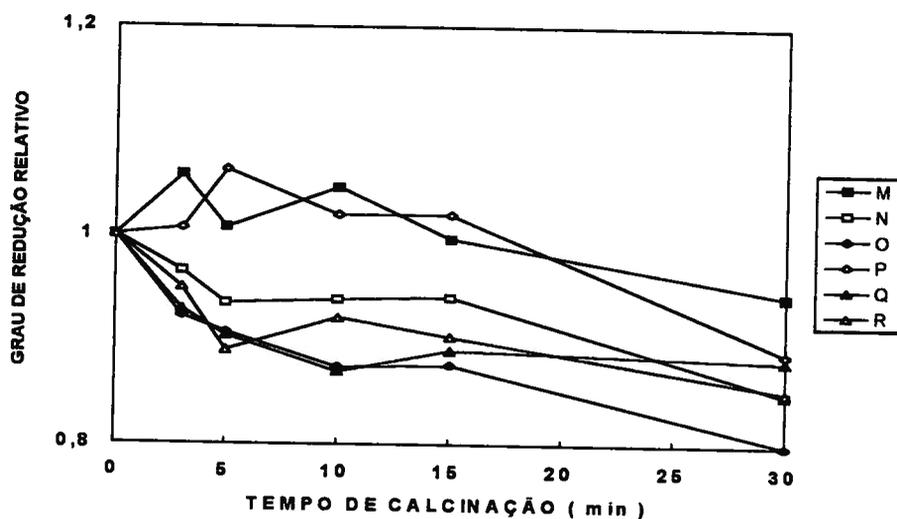


Figura 5.71 - Representação gráfica do grau de redução relativo para o tempo de 34 minutos, em função do tempo de calcinação para os diferentes tipos de minérios.

Observou-se que:

- 1 - A redutibilidade dos minérios "in natura" e calcinados é influenciada pela natureza geológica dos minérios. A redutibilidade aumenta na seguinte ordem por tipo de minério: O, N e M.
- 2 - Houve o estabelecimento de três classes distintas em relação a ordem de grandeza do índice de redutibilidade absoluta: os minérios M e P, apresentaram alta redutibilidade, os minérios O e N apresentaram redutibilidade intermediária e os minérios Q e R, metassomáticos, baixa redutibilidade.
- 3 - Existem dois comportamentos distintos no que se refere ao efeito da calcinação no índice de redutibilidade: os minérios M e P apresentam aumento para tempos curtos (tempos menores que 10 minutos) seguido de decréscimo para tempos maiores, os demais minérios apresentam decréscimo para todos os tempos.
- 4 - A ordem dos valores do índice de redutibilidade para os seis minérios estudados não apresenta alterações significativas após a calcinação, a qualquer tempo, e quando esta alterações acontecem ocorrem apenas dentro de uma mesma classe.

Os resultados referentes aos índices de redutibilidade absoluta dos minérios "in natura" finos foram comparados com os valores da redutibilidade relativa medidas em amostra com partículas de 10-12,5 mm dos mesmos minérios granulados, Figuras 5.72 e 5.73*. Recordar-se

* Resultados fornecidos por P. Pinheiro & A. N. de Souza Neto, relativo a trabalho ainda não publicado

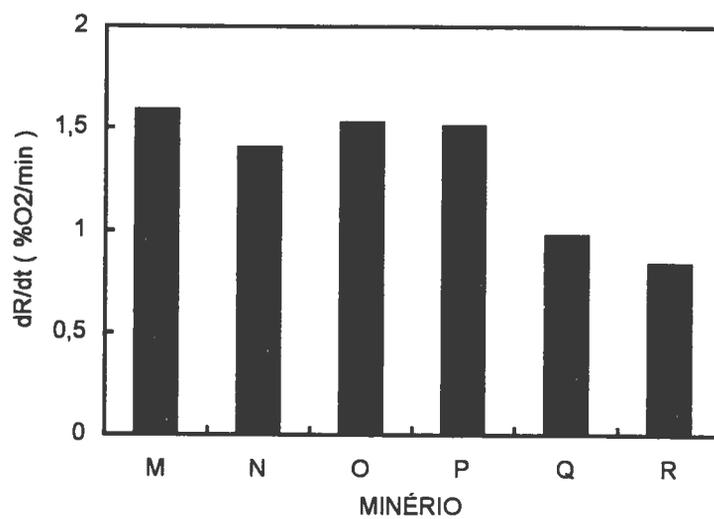


Figura 5.72 - Índice de redutibilidade, dR/dt , dos minérios finos "in natura".

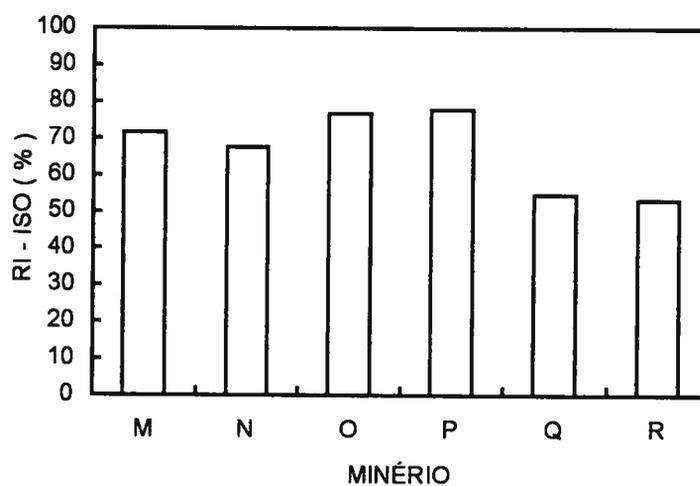


Figura 5.73 - Redutibilidade ISO dos minérios granulados "in natura".

que a redutibilidade absoluta é a variação instantânea do grau de redução medida num determinado valor desse grau de redução e a redutibilidade relativa é o valor do grau de redução medido após um determinado tempo de redução, sendo portanto uma medida indireta da variação média do grau de redução⁽²⁶⁾. Verifica-se a partir destas figuras que a ordem de crescimento do valor do índice de redutibilidade absoluta e do índice de redutibilidade relativa nos dois casos é a mesma, e que este resultado além de confirmar os valores obtidos nos ensaios utilizando minérios finos mostra que parece existir uma tendência, a ser confirmada, de que a ordem dos valores dos índices de redutibilidade dos minérios não é modificada a medida que as partículas dos minérios diminuem, e de que existe a possibilidade da realização de ensaios para a medida desta propriedade metalúrgica utilizando amostras constituídas por partículas pequenas e portanto de pequeno porte (se se mantiver constante o número de partículas) .

Como foi observado a ordem dos valores do índice de redutibilidade para os seis minérios estudados não apresenta alterações significativas após a calcinação, Figura 5.74. Estes resultados diferem dos resultados encontrados por Goldring & Fray⁽⁶⁾, Figura 3.60, que estudaram o efeito da calcinação na redutibilidade de vários minérios visando identificar os mais apropriados para atuarem como partículas nucleantes.

Comparando os resultados apresentados por Goldring & Fray⁽⁶⁾ com os obtidos neste trabalho verifica-se que a faixa de variação nos valores dos índices de redutibilidade absoluta dos minérios "in natura" e calcinados nos dois casos é bem diferente. Enquanto que para os primeiros a faixa variou de 0,68 a 1,06 %O₂/min para minérios "in natura" e 0,68 a 1,61 %O₂/min para minérios calcinados, os índices de redutibilidade absoluta dos minérios obtidos neste estudo ficaram na faixa de 0,84 a 1,59 %O₂/min para minérios "in natura" e de 0,75 a 1,75 %O₂/min para minérios calcinados. Em outras palavras, a faixa de redutibilidade obtida nos dois trabalhos foi aproximadamente a mesma, exceto pelo fato de que os resultados de

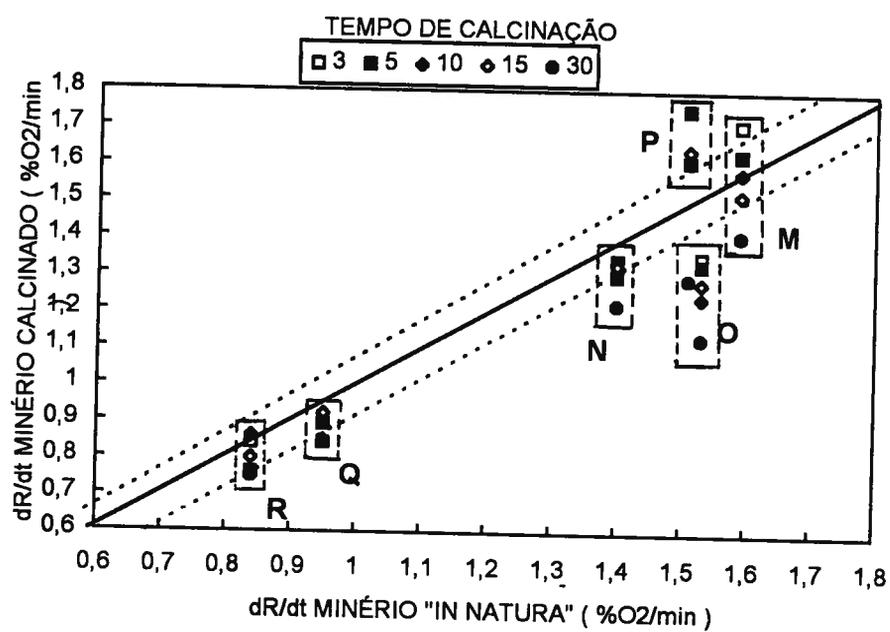


Figura 5.74 - Variação do índice de redutibilidade absoluta após a calcinação a 1300°C e o índice de redutibilidade absoluta do minério "in natura" durante os cinco tempos de calcinação.

Goldring & Fray⁽⁶⁾ para os minérios "in natura" apresenta uma espécie de "limite superior", de valor de 1,06 %O₂/min, no qual os minérios como que pararam.

A extensão da variação do índice de redutibilidade absoluta após a calcinação pode ser observada ainda quando é feita a relação entre a redutibilidade e a perda ao fogo, a primeiro entre os resultados obtidos por Goldring & Fray⁽⁶⁾, Figuras 3.13(a) e 3.13(b), na sequência para os minérios usados neste estudo "in natura" e após três minutos de calcinação, Figuras 5.75 e 5.76. Nestas figuras chama-se a atenção para os resultado dos minérios usados por Goldring & Fray⁽⁶⁾, principalmente para os minérios com elevada perda ao fogo minérios do tipo aluminoso (possivelmente australianos e indianos) que apresentaram um aumento da redutibilidade após a calcinação.

É de se estranhar nos reultados apresentados por Goldring & Fray⁽⁶⁾, que no aquecimento realizado antes do ensaio de redução, os minérios "in natura" com alta perda ao fogo como os minérios A e M (possivelmente minérios goethíticos), não tenham sofrido os efeitos da reação de desidratação e portanto a alteração na estrutura de poros da goethita-limonita, Figuras 3.8 e 3.9⁽¹⁹⁾, que foi, como será visto adiante, considerada a principal causa do aumento no valor do índice de redutibilidade do minério P desse estudo para tempos menores que 10 minutos.

Outro fato que pode ser observado na Figura 5.74 é que a faixa de variação do índice de redutibilidade absoluta dos minérios para os vários tempos de duração da calcinação é bem estreita, fazendo com que, como já se observou, a ordem do valor da redutibilidade absoluta não se alterasse com o tempo de calcinação. Esse mesmo fato que também pode ser observado ao se expressar os valores dos índices de redutibilidade absoluta para os vários tempos de duração da calcinação com o índice de redutibilidade absoluta do minério "in natura", Figuras 5.77 a 5.81. Ademais, tais expressões mostram que a redutibilidade após a calcinação apresenta elevada correlação linear, altamente significativa, com a redutibilidade do

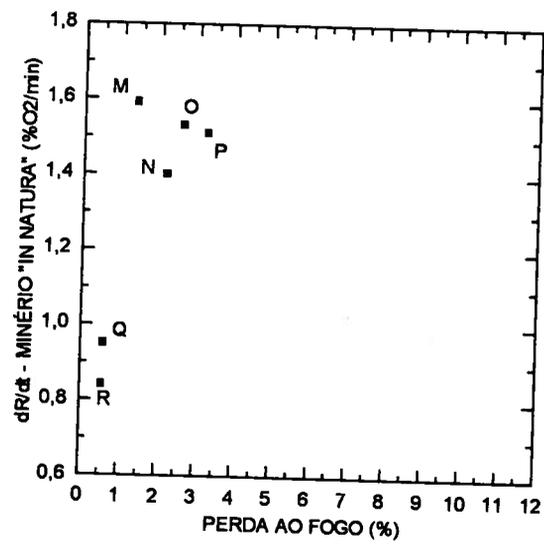


Figura 5.75 - Variação do índice de redutibilidade com a perda ao fogo para minérios finos "in natura" utilizados neste estudo.

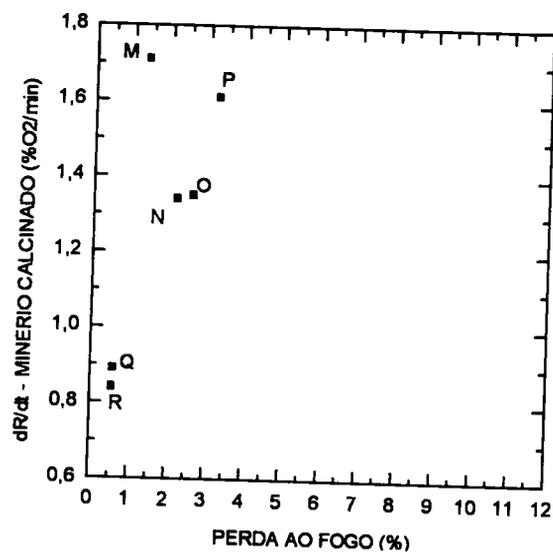


Figura 5.76 - Variação do índice de redutibilidade dos minérios calcinados a 1300°C durante 3 minutos com a perda ao fogo. Minérios utilizados neste estudo.

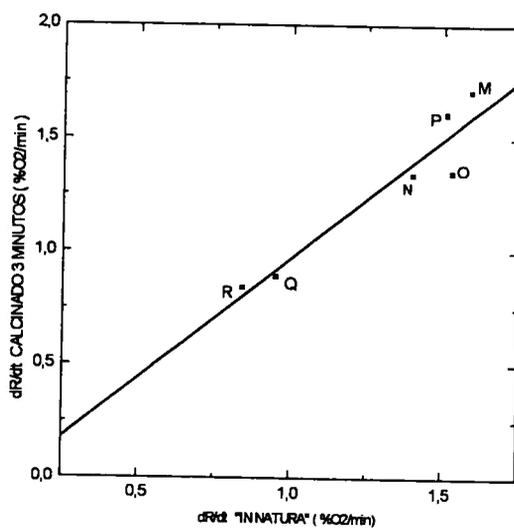


Figura 5.77 - Correlação entre o índice de redutibilidade após a calcinação a 1300°C durante 3 minutos e o índice de redutibilidade do minério "in natura".

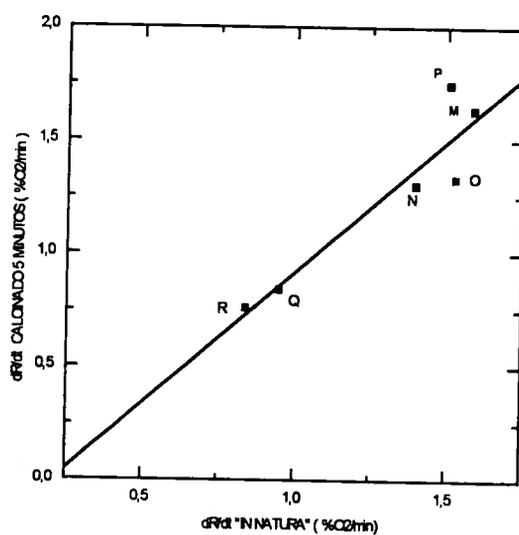


Figura 5.78 - Correlação entre o índice de redutibilidade após a calcinação a 1300°C durante 5 minutos e o índice de redutibilidade do minério "in natura".

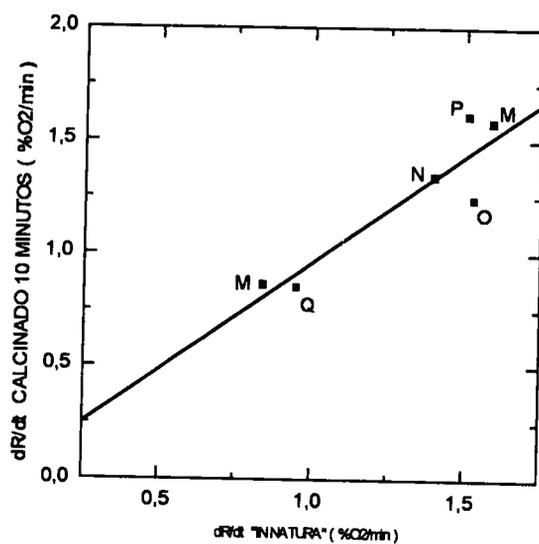


Figura 5.79 - Correlação entre o índice de redutibilidade após a calcinação a 1300°C durante 10 minutos e o índice de redutibilidade do minério "in natura".

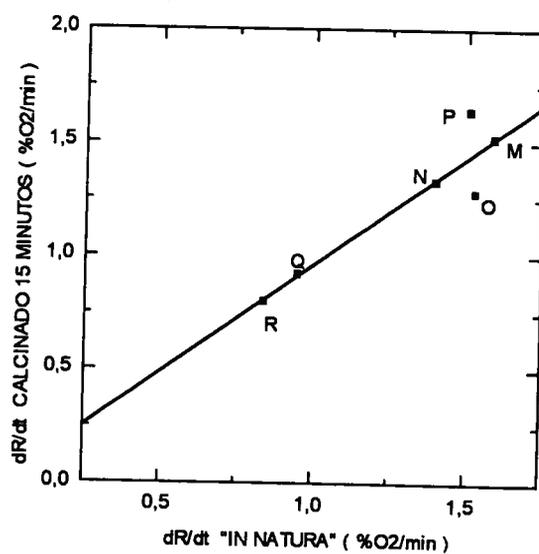


Figura 5.80 - Correlação entre o índice de redutibilidade após a calcinação a 1300°C durante 15 minutos e o índice de redutibilidade do minério "in natura".

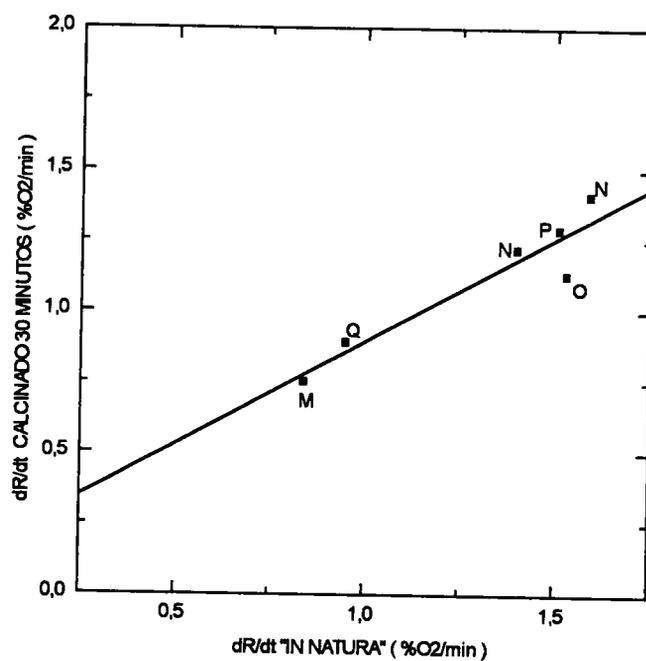


Figura 5.81 - Correlação entre o índice de redutibilidade após a calcinação a 1300°C durante 30 minutos e o índice de redutibilidade do minério "in natura".

minério "in natura" para todos os cinco tempos de duração da calcinação estudados. De fato, os valores encontrados para R e P foram: (1) após 3 minutos de calcinação, R = 0,95 e P = 0,003, (2) após 5 minutos de calcinação, R = 0,93 e P = 0,006, (3) após 10 minutos de calcinação, R = 0,91 e P = 0,009, (4) após 15 minutos de calcinação, R = 0,93 e P = 0,006, (5) após 30 minutos de calcinação, R = 0,94 e P = 0,004.

Destas observações, Figuras 5.68 e 5.74, verifica-se que ocorre uma estratificação de valores dos índices de redutibilidade dos seis minérios de ferro estudados. De fato, a partir dos seguintes critérios:

Faixa de valor da redutibilidade	dR/dt (%O₂)
Baixa redutibilidade	< 1,0
Redutibilidade intermediária	1,0 a 1,5,
Alta redutibilidade	> 1,5

os seis minérios estudados se estratificam em três classes de redutibilidade, como segue:

Minérios	Antes da calcinação	Após a calcinação
M	Alta redutibilidade	Alta redutibilidade
P	Alta redutibilidade	Alta redutibilidade
O	Alta redutibilidade	Redutibilidade intermediária
N	Redutibilidade intermediária	Redutibilidade intermediária
Q	Baixa redutibilidade	Baixa redutibilidade
R	Baixa redutibilidade	Baixa redutibilidade

Na sequência serão discutidas algumas possíveis explicações para os valores da redutibilidade encontrada para os seis minérios estudados e da variação dessa redutibilidade com o tempo de duração da calcinação, inclusive no que se refere à estratificação dos valores encontrados para os seis minérios, em função das características constitucionais e morfológicas dos minérios "in natura" e calcinados.

5.5.2 Considerações sobre a redutibilidade dos minérios "in natura"

O tamanho dos grãos juntamente com a porosidade e estrutura dos poros devem ser considerados como os principais fatores controladores da reação de redução. As evidências desta assertiva foram apresentadas na revisão da literatura. Na sequência serão discutidos os efeitos destes fatores na redutibilidade.

Tamanho de grão. Para os minérios estudados o aumento do tamanho de grão ocorre na seguinte ordem (M, O, P, N, Q e R), TABELA V.3, que é a ordem decrescente do índice de redutibilidade absoluta dos minérios finos "in natura".

O efeito do tamanho de grão na redutibilidade dos minérios estudados está apresentado nas Figuras 5.82 a 5.86, mostrando a correlação do índice de redutibilidade absoluta com o tamanho de grão. Como pode ser observado quanto maior a quantidade de grãos pequenos maior a redutibilidade dos minérios.

As Figuras 5.87 e 5.88 mostram microestruturas de partículas dos minérios M e R "in natura" (minério com menor e maior tamanho de grão) após a redução de 65%. Estas figuras mostram que a razão do efeito do tamanho de grão na redutibilidade dos minérios é cinética, qual seja,

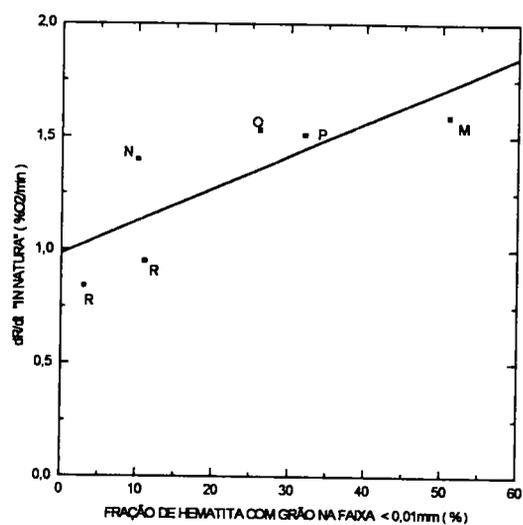


Figura 5.82 - Correlação entre o índice de redutibilidade e a fração de hematita com grãos menores que 0,01 mm.

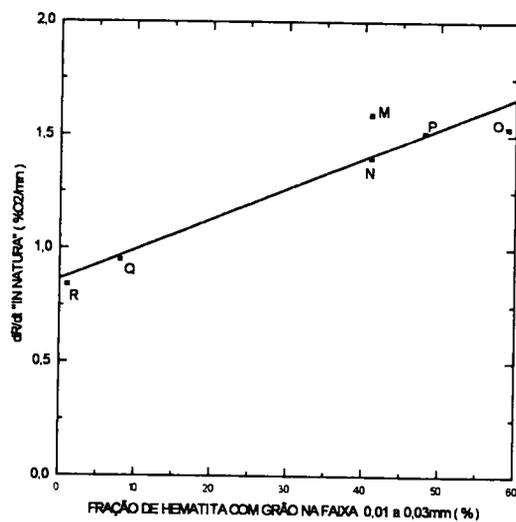


Figura 5.83 - Correlação entre o índice de redutibilidade e a fração de hematita com grãos entre 0,01 e 0,03 mm.

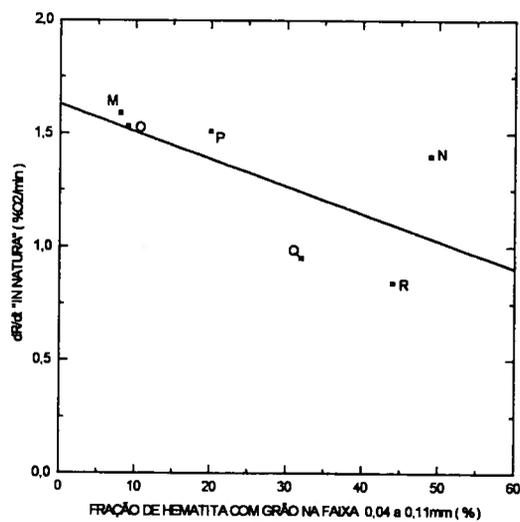


Figura 5.84 - Correlação entre o índice de redutibilidade e a fração de hematita com grãos entre 0,04 e 0,11 mm.

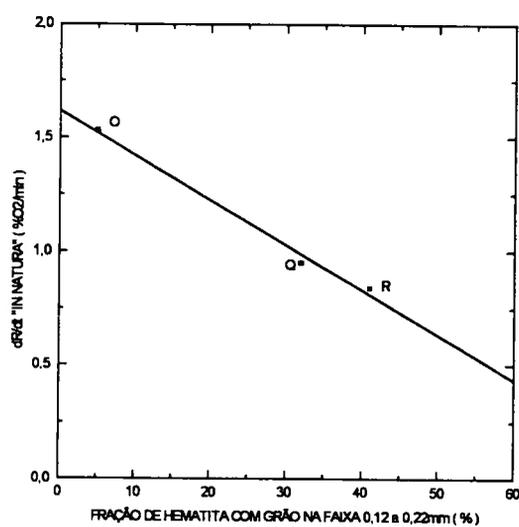


Figura 5.85 - Correlação entre o índice de redutibilidade e a fração de hematita com grãos entre 0,12 e 0,22 mm.

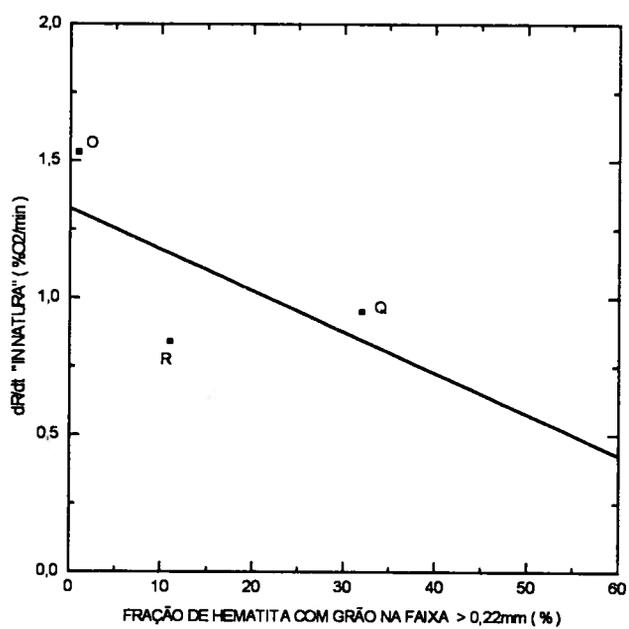


Figura 5.86 - Correlação entre o índice de redutibilidade e a fração de hematita com grãos maiores que 0,22 mm.

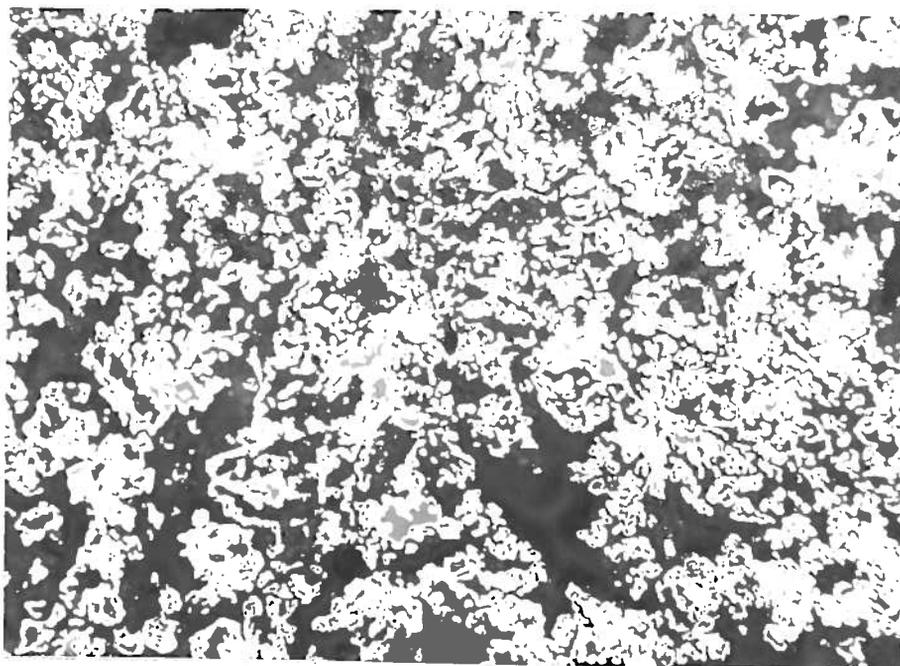


Figura 5.87 - Microestrutura do minério M "in natura" com 65% de redução.

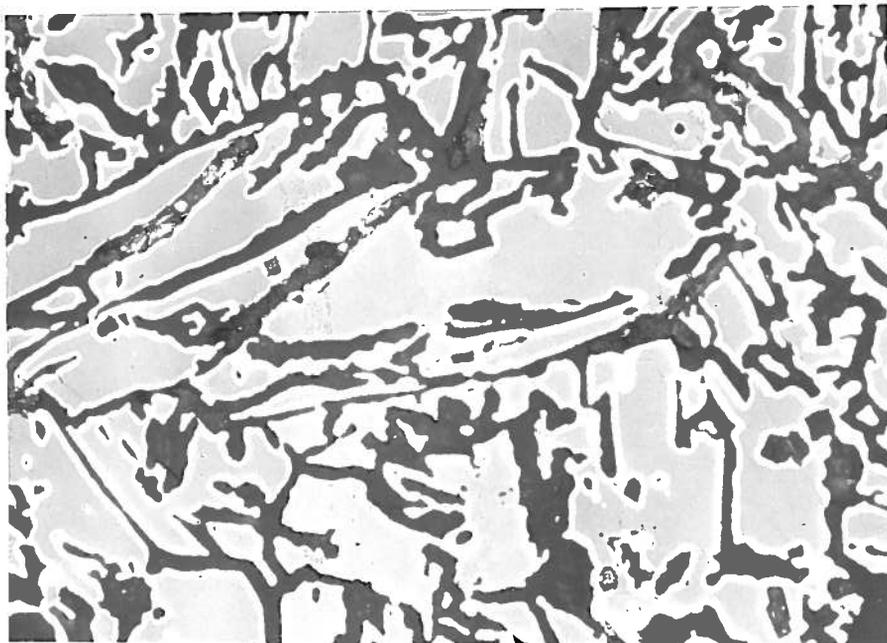


Figura 5.88 - Microestrutura do minério R "in natura" com 65% de redução.

quanto menor o tamanho de grão do minério maior a área superficial, maior a área para a redução e menor a distância a ser percorrida pelas espécies químicas na redução.

Destes resultados conclui-se que:

- ***Para os minérios estudados, quanto menor o tamanho do grão maior a redutibilidade do minério.***

Características geométricas dos poros: porosidade e estrutura dos poros. Foi visto que as seguintes características geométricas dos poros afetam a redutibilidade do minério: volume, área (ou tamanho) e conectividade, Bristow et al.⁽¹⁹⁾.

A conectividade significa que os poros estão ligados uns aos outros e às extremidades abertas do material. Em muitos casos, se tem os poros quase que todos abertos e alguns, correspondendo, a uma muito pequena fração da porosidade, fechados. Na ausência de dados sobre a porosidade aberta e fechada dos minérios estudados vai ser considerado que este é aqui o caso. Em outras palavras, o problema da conectividade vai ser desconsiderado.

Ademais, quando se analisa o ensaio de redução deve-se o fazer considerando dois tipos de poros: (1) os poros existentes no minério "in natura", (2) os poros da hematita originada da goethita-limonita, gerados no aquecimento do minério antes do ensaio de redução. A porosidade da hematita originada da goethita-limonita será tratada no próximo item quando se discutirá o efeito da perda ao fogo nos minérios hidratados.

Entre os minérios "in natura" como está mostrado na TABELA III. 12 a porosidade é maior para minérios hidratados e menor para os minérios metassomáticos. A partir desta informação, mais as observações microscópicas executadas nos seis minérios "in natura" estudados neste

trabalho, verificou-se que para estes minérios os mais hidratado também são os que contêm mais poros. Quando se faz a relação entre valores obtidos no índice de redutibilidade absoluta e a quantidade e tamanho dos poros, observados na análise microscópica, obtém-se os resultados relatados a seguir.

Para os minérios hidratados foi observado o seguinte;

- O minério M é o mais poroso entre os minérios estudados e também o mais redutível. Como esta mostrado na Figura 5.7 os poros são pequenos, em grande volume e encontram-se distribuídos de forma regular na partícula, possivelmente estão na faixa de poros ideal para redução (0,1 a 1,0 μm).
- O minério N é um minério de origem metassomática, mas com presença de hematita hidratada, foi o que apresentou a menor redutibilidade entre os minérios hidratados. Trata-se de um minério que apresenta poros com tamanho médio entre os grãos de hematita que formam a partícula, Figura 5.8.
- O minério O e P apresentaram o valor do índice de redutibilidade elevado e bem próximos, são minérios supergênicos, mas passaram por uma processo de metamorfismos. Estes minérios são constituídos por poros com tamanhos médios e grandes, Figura 5.9 e 5.10.

E, para os minérios metassomáticos:

- Os minérios Q e R são constituídos de hematita compacta, com muito poucos poros, e apresentaram um valor muito baixo no índice de redutibilidade absoluta, Figura 5.11 e 5.12.

Deste resultados conclui-se que:

- ***A quantidade e o tamanho dos poros presentes nas partículas de hematita está relacionada com o tipo de enriquecimento do minério. Minérios de origem supergênica contêm mais poros (e cristais menores) e apresentam maior redutibilidade em relação aos minérios metassomáticos (com poucos poros e cristais maiores).***

Perda ao fogo. Para os minérios "in natura" hidratados a reação de desidratação ocorre durante o aquecimento da amostra até a temperatura de redução. Sendo esta temperatura superior a temperatura de desidratação e sendo a cinética desta reação muito rápida, tem-se pois circunstâncias favoráveis a alteração do tamanho dos poros e ao aumento da redutibilidade do minério "in natura".

As maiores alterações na geometria dos poros ocorrem na goethita-limonita. A influência dos efeitos da reação de desidratação deste constituinte mineralógico no índice de redutibilidade absoluta está mostrado na Figura 5.89. Foram encontrados os seguintes valores de $R = 0,88$ e $P = 0,049$, que é uma correlação elevada e altamente significativa.

Uma outra característica observada em relação ao efeito da perda ao fogo na redutibilidade de diferentes tipos de minérios "in natura" está mostrada nas Figuras 3.11 e 3.13 (a), que dá a variação da redutibilidade em função da perda ao fogo para vários minérios estudados por Kitamura et al.⁽¹⁶⁾, da Sumitomo Steel Corporation, e Goldring & Fray⁽⁶⁾. Verifica-se através destas figuras que a redutibilidade é afetada por esta característica química do minério até um certo limite. Especificamente para os minérios estudados por estes autores o limite a partir do qual a perda ao fogo não mais influi na redutibilidade dos minérios está em torno de 4%.

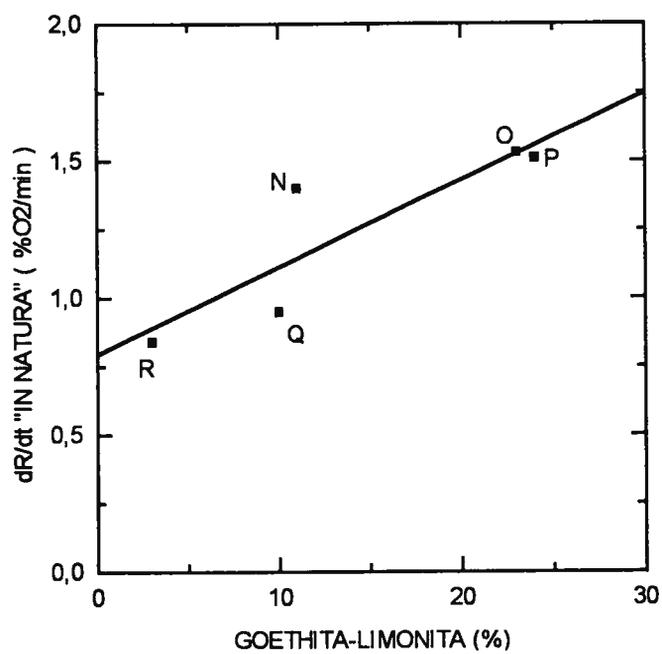


Figura 5.89 - Correlação entre o índice de redutibilidade dos minérios finos "in natura" com a porcentagem de goethita-limonita.

A Figura 5.75 mostra a variação do índice de redutibilidade absoluta com a perda ao fogo para os minérios utilizados neste estudo. Nestes ensaios foram utilizados minérios com a perda ao fogo variando entre 0,6 e 3,25%, que corresponde a faixa onde ocorre o aumento da redutibilidade observada no estudo daqueles autores. Verifica-se também no caso do presente estudo que os minérios apresentaram o mesmo comportamento, de aumento no valor do índice de redutibilidade absoluta com o aumento da perda ao fogo, mas que as faixas de valores do índice de redutibilidade absoluta obtidos foi maior para os seis minérios usados neste trabalho do que no trabalho de Goldring & Fray⁽⁶⁾. Correlacionando a redutibilidade absoluta com a perda ao fogo, Figura 5.90, verificou-se pelos resultados ($R = 0,97$ e o erro $P = 0,007$) que esta correlação é linear e altamente significativa. Assim fica evidenciado portanto que ocorre um aumento na redutibilidade de minérios com perda ao fogo, numa baixa faixa de valor para essa (na realidade, para perda ao fogo menor que 4%).

Nesta discussão não foi considerado o índice referente ao minério M já que quantidade de goethita-limonita presente neste tipo de minério é muito pequena.

Destes resultados conclui-se que:

- ***O aumento da perda ao fogo, que está ligada diretamente a quantidade de goethita-limonita, favorece a redutibilidade dos minérios. Os resultados encontrados neste estudo estão de acordo com a literatura no sentido de que a redutibilidade aumenta quase que linearmente com a perda ao fogo até um limite de 4% de água combinada.***

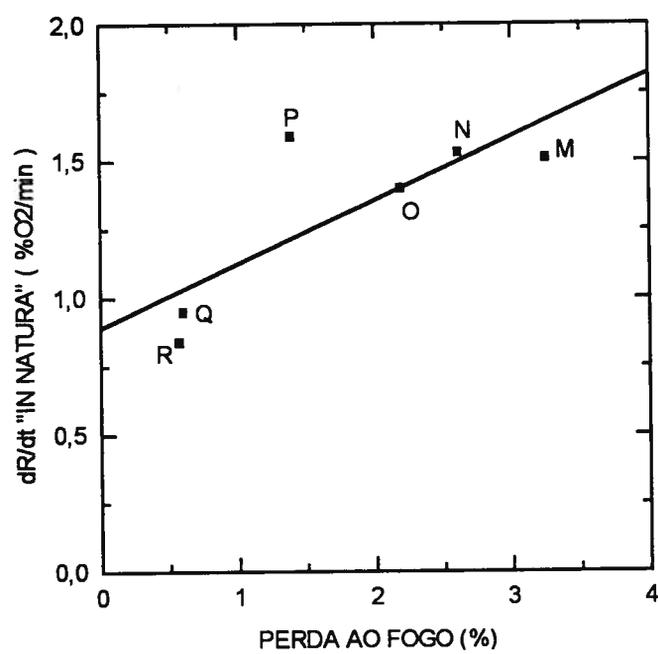


Figura 5.90 - Correlação entre o índice de redutibilidade dos minérios finos "in natura" com a perda ao fogo.

5.5.3 Considerações sobre a redutibilidade dos minérios calcinados

A partir dos resultados apresentados, verificou-se que o índice de redutibilidade absoluta para os minérios calcinados objetos deste estudo não sofre alterações significativas no seu valor quando comparado com o valor do índice dos minérios "in natura". Estes resultados diferem como foi visto dos resultados encontrados por Goldring & Fray⁽⁶⁾, mas são concordantes com o encontrado por Bristow et al.⁽¹⁹⁾.

Como foi discutido, a partir dos resultados apresentados por Bristow et al.⁽¹⁹⁾, durante a calcinação os minérios "in natura" sofrem primeiramente os efeitos da reação de desidratação (aumento da área superficial e do volume de poros) e na sequência os efeitos da reação de sinterização (diminuição da área superficial e do volume de poros). A diminuição do volume de poros que ocorre na reação de sinterização, pelos dados apresentados, parece compensar o aumento ocorrido durante a reação de desidratação já que após a calcinação o volume de poros não se apresentou alterado. Em breve, a calcinação, a temperaturas elevadas, acima de 1250°C, diminui a área superficial dos poros sem alterar a porosidade, em decorrência da ação de duas reações, a de desidratação e a de sinterização, com predominância, no que se refere, à variação área, da segunda, já que independentemente do valor inicial da área no minério "in natura" e do valor da área acrescida pela reação de desidratação e a reação de sinterização sempre reduzirá essa área a valores relativamente baixos, menores do que 1 m²/g.

Foi mostrado ainda que, a partir da trajetória da área superficial na redução dos minérios calcinados, Figuras 3.16, 3.19 e 3.22, durante a redução dos minérios calcinados ocorre um aumento da área superficial acompanhado de aumento do volume de poros e que este aumento tende para valores coincidentes com os valores encontrados na redução dos minérios "in natura" (cuja trajetória difere da dos minérios calcinados, pois na redução dos minérios "in natura" a área superficial decresce, pois nela ocorre a sinterização que diminui essa área e na redução dos minérios calcinados a área superficial cresce, pois nela não ocorre a sinterização

redução dos minérios calcinados a área superficial cresce, pois nela não ocorre a sinterização dos poros originais do minério e produzidos pela desidratação). Sucede então que na redução a 900°C

- de minérios "in natura", em virtude da presença da sinterização, os poros finos, tanto existentes no minério original quanto induzidos pela desidratação ou ainda pela própria redução, são eliminados, restando ao final do processo, uma quantidade e distribuição de poros na faixa adequada para a redução, ou seja, entre 0,01 e 1-5 μm , característica de cada minério.
- de minérios calcinados (nos quais durante a calcinação, em virtude da presença da sinterização, os poros finos, tanto existentes no minério original quanto induzidos pela desidratação, tinham sido eliminados), a sinterização atua apenas mais ao final do processo, e apenas sobre os poros induzidos pela redução, restando assim, ao final do processo, para cada minério, uma quantidade e distribuição de poros na faixa adequada para a redução, ou seja, entre 0,01 e 1-5 μm , semelhante à obtida na redução do minério "in natura".

Daí a igualdade da redutibilidade dos minérios "in natura" e calcinado. Em breve, na redução do minério "in natura" tem-se a desidratação, redução e sinterização, nessa ordem, durante a redução, e na redução do minério calcinado tem-se a desidratação e a sinterização na calcinação e apenas a redução na redução e, portanto, a desidratação, sinterização e redução, nessa ordem.

5.6 Estabelecimento de Critérios para a Seleção do Minério para Compor a Parte Não-Fundida do Sinter

O objetivo principal deste trabalho é o de verificar o efeito da calcinação no comportamento mecânico e metalúrgico dos minérios utilizados para formar a parte não-fundida nos sinteres. Atingido este objetivo tem-se um conjunto de informações que irão servir como indicadores para o estabelecimento de critérios técnico para a seleção de minérios para compor esta parte não-fundida dos sinteres.

Dos resultados apresentados e discutidos referentes aos efeitos da calcinação no comportamento mecânico e metalúrgico em minérios finos observou-se que estes em geral não alteram os resultados anteriormente apresentados obtidos nas experiências referentes a: (1) minérios inserido nos sinteres (experimento da NSC⁽¹²⁾ e Nogueira⁽¹⁵⁾ CVRD/UFMG), e (2) minérios calcinados (Goldring & Fray⁽⁶⁾, Bristow et al.⁽¹⁹⁾ e Pereira⁽¹⁸⁾).

Dos estudos de minérios inseridos no sinter foram apresentados na revisão os seguintes resultados em relação ao tipo de minério mais indicado para melhorar, por um lado, o índice de resistência ao tamboramento TI e o RDI, e, do outro, a índice de redutibilidade RI do sinter e portanto sendo os mais indicados para serem usados como partículas nucleantes, conforme o caso.

Para melhorar	Usar minério
TI, RDI	tipo B Metassomático
RI	tipos A, A _G , A', A' supergênico goethítico (goethítico)

Dos estudos do minério calcinados foram apresentados na revisão os seguintes resultados em relação ao tipo de minério mais indicado para melhorar a redutibilidade do sinter quando usado como partículas nucleantes.

Para melhorar	Usar minério	
RI	tipos A', A'(goethítico)	Supergênico goethítico

Como foi mostrado neste estudo a calcinação de minérios finos parece atuar no sentido de acentuar os valores dos índices referentes ao comportamento mecânico e metalúrgico dos minérios "in natura". Causa um aumento no valor do índice de resistência ao tamboramento dos minérios sem alterar a posição relativa em relação aos minérios "in natura". Melhora o RDI para quase todos os minérios, a exceção sendo os minérios que contêm goethita-limonita. Por outro lado, a calcinação provoca a diminuição no índice de redutibilidade para todos os minérios calcinados em tempos maiores, e um aumento em tempos curtos para dois tipos de minérios hidratados, sem, no entanto, alterar a ordem de classificação dos minérios quanto à redutibilidade.

Assim a partir destes resultados foram encontradas as seguintes indicações em relação ao tipo de minério que após a calcinação é o mais indicado para melhorar a resistência ao tamboramento TI, o RDI e a redutibilidade RI do sinter.

Para melhorar	Usar minério	
TI, RDI	tipo B mais o M e N deste trabalho	Metassomático com alguns supergênicos
RI	tipos A e A'	Supergênico

Verifica-se portanto que, se por um lado, olhando de uma maneira genérica, estes resultados não alteram pelo menos substancialmente os resultados referentes aos estudos dos minérios inseridos no sinter. A exceção ficou para o minério tipo A, com pouca água de hidratação e

pouca quantidade de goethita-limonita, que apresentou boa resistência ao tamboramento. É esse um tipo de minério, porque muito lixiviado, muito friável e que neste trabalho e nos resultados relativos aos minérios granulados anteriormente citados se mostrou o mais resistente, embora quando avaliado inserido no sinter se tenha mostrado dos menos resistentes⁽¹⁵⁾. Essa parece ser uma questão importante que fica pendente.

Assim, como foi discutido na revisão da literatura relativa ao processo de cientificação do estudo da sinterização, os resultados referentes ao comportamento mecânico e metalúrgico do minério fino calcinado são informações importantes que podem ser eventualmente usadas como critério para a seleção de minérios, mas qualquer conclusão definitiva a este respeito só será possível quando se tiver um melhor entendimento das relações entre o comportamento mecânico e metalúrgico dos minérios finos "in natura" e calcinados e da contribuição por eles prestadas ao comportamento mecânico e metalúrgico dos sínteres em que eles estejam inseridos.

Apesar desta observação quando se faz a comparação do conjunto de informações referentes a avaliação de minérios para atuarem como partícula nucleante e compor a parte não-fundida do sinter, observa-se que existem fortes indicações de que este conjunto de informações já pode ser usado como um critério objetivo para a seleção de minérios. E que a fundamentação deste critério são as características químicas e estruturais dos minérios, conforme determinadas pelos processos geológicos que lhe deram origem.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES

O estudo do efeito prolongado de calcinação, a 1300°C, no comportamento mecânico e metalúrgico de seis minérios de ferro finos para sinterização, representativos dos vários tipos geológicos utilizados pela siderurgia brasileira, permitiu que fossem estabelecidas as seguintes conclusões.

- 1) Os minérios "in natura" finos apresentam comportamento mecânico e metalúrgico análogo ao dos minérios granulados, ou seja,
 - a) O índice de desintegração no ensaio estático RDI varia inversamente com o índice de resistência mecânica no ensaio de tamboramento TI -- ou seja, minérios mecanicamente mais fracos se desintegram mais.
 - b) A redutibilidade absoluta dos minérios hidratados (ou seja, supergênicos) é maior que a dos minérios anidros (ou seja, metassomáticos) e aumenta com a perda ao fogo (teor de água de hidratação). A redutibilidade absoluta dos minérios metassomáticos parece diminuir com o aumento do tamanho de grão.
- 2) A calcinação (a 1300°C) tende a aumentar a resistência mecânica dos minérios finos, mas não altera a posição relativa da resistência dos mesmos (particularmente para tempos de calcinação superiores a 15 minutos).

Confirmando as conclusões a respeito dos minérios "in natura" finos, a calcinação por 5 minutos exerceu efeito semelhante, ao que exerceu sobre resistência mecânica, sobre o RDI.

3) A calcinação (a 1300°C) resulta sempre na diminuição não muito acentuada da redutibilidade absoluta, exceto para os minérios hidratados de elevada redutibilidade, que têm a sua redutibilidade aumentada para tratamentos curtos de calcinação (em tempos menores que 10 minutos).

A calcinação pode alterar a ordem relativa da redutibilidade absoluta, mas apenas dentro de uma classe de comportamento do minério, isto é, pode trocar a ordem da redutibilidade absoluta para dois minérios que apresentam uma mesma ordem de grandeza da redutibilidade, mas não para dois minérios que pertençam a classes diferentes.

4) Como conclusão geral pode-se dizer que o sentido da ação da calcinação sobre o comportamento mecânico e metalúrgico dos minérios "in natura" finos é de tal sorte que não deve modificar os critérios estabelecidos de seleção de minérios para atuarem como minérios nucleantes e constituírem a parte não-fundida do sinter.

É importante ter em vista que essas conclusões estão restritas a minérios de perda ao fogo relativamente baixa (< 3,5%), como são os tipicamente encontrados no Brasil.

Num plano mais detalhado, no que concerne ao comportamento mecânico e metalúrgico dos minérios finos para sinterização, foi possível estabelecer as seguintes conclusões.

1) No que se refere a resistência ao tamboramento TI dos minérios "in natura" finos pode-se verificar que

- Ela se correlaciona positivamente com as características granulométricas (% > 1,0 mm e tamanho médio efetivo do "sinter feed"). O minério mais grosso é o mais resistente; e este fato pode ser ultimamente explicado, pelo menos em linhas gerais, pela natureza geológica do minérios.

- Ela se correlaciona positivamente com as frações mais finas e negativamente com as frações mais grossas de tamanho do óxido de ferro dos minérios. O minério de granulação mais fina e de grãos equiaxiais é o mais resistente.
- Ela se correlaciona negativamente com o aumento da perda ao fogo dos minérios e, portanto com o aumento da quantidade de hidróxido de ferro, goethita-limonita. Ademais, a resistência ao tamboramento é maior para minérios que apresentam goethita-limonita entre os grãos de hematita e não em bolsões isolados. Esse relacionamento pode ser considerado, indiretamente, como uma correlação negativa da resistência mecânica com a porosidade já que esta em geral também cresce com o grau de hidratação do minério.

2) No que se refere a resistência ao tamboramento TI dos minérios calcinados finos pode-se verificar que

- A reação de sinterização (diminuição da porosidade), que ocorre em toda as formas de minério, e a reação de ajuste morfológico chamada de "caldeamento", que ocorre principalmente nos minérios metassomáticos com grãos lamelar e granular, foram as principais causas no aumento do valor do índice de resistência ao tamboramento dos minérios calcinados.

3) No que se refere ao índice que mede a susceptibilidade à desintegração RDI dos minérios "in natura" finos pode-se verificar que

- Existe uma boa correlação entre os índices de resistência ao tamboramento e o RDI dos minérios "in natura" indicando que os fatores responsáveis pela degradação granulométrica de origem mecânica no RDI são os mesmos que determinam a resistência ao tamboramento. E que a degradação de origem química é maior para minérios contendo goethita-limonita.

- 4) Um dos minérios estudados, que mostrou a mais elevada resistência mecânica e o menor RDI, tanto "in natura" quanto calcinado não produziu, quando inserido no sinter como minério nucleante e formador da parte não-fundida do sinter, em estudo anterior realizado por Nogueira⁽¹⁵⁾ sinter de maior resistência, como seria de se esperar. Essa discrepância merece ser assinalada e deve ser objeto de estudos adicionais para verificar se isto se deve a diferenças na constituição das amostras usadas nos dois estudos ou a qualquer outra razão.
- 5) No que se refere ao índice que mede a susceptibilidade à desintegração RDI dos minérios calcinados finos pode-se verificar que
- Existe uma boa correlação entre os índices de resistência ao tamboramento e o RDI dos minérios calcinados indicando que os fatores responsáveis pela degradação granulométrica de origem mecânica no RDI são os mesmos que atuam na determinação da sua resistência ao tamboramento. E que a degradação de origem térmica e química é maior para minérios contendo goethita-limonita.
- 6) No que se refere ao índice de redutibilidade absoluta dos minérios "in natura" finos pode-se verificar que
- Ela se correlaciona positivamente com as frações mais finas e negativamente com as frações mais grossas de tamanho do óxido de ferro dos minérios. Para os minérios estudados, quanto menor o tamanho do grão maior a redutibilidade do minério.
 - A quantidade e o tamanho dos poros presentes nas partículas de hematita está relacionada com o tipo de enriquecimento do minério. Minérios de origem supergênica contêm mais poros (e cristais menores) e apresentam maior redutibilidade em relação aos minérios metassomáticos (com poucos poros e cristais maiores).

- O aumento da perda ao fogo, que está ligada diretamente a quantidade de goethita-limonita, favorece a redutibilidade dos minérios. Os resultados encontrados neste estudo estão de acordo com a literatura no sentido de que a redutibilidade aumenta quase que linearmente com a perda ao fogo até um limite da ordem de 4% de água combinada. Segundo a literatura, aparentemente, ela aumenta muito pouco após esse valor.
- Na redução de minérios "in natura", em virtude da presença da sinterização, os poros finos, tanto existentes no minério original quanto induzidos pela desidratação ou ainda pela própria redução, são eliminados, restando ao final do processo, uma quantidade e distribuição de poros na faixa adequada para a redução, ou seja, entre 0,01 e 1-5 μm , característica de cada minério e que é um dos fatores determinantes da redutibilidade (o outro é a estrutura dos grãos). Essa conclusão não foi determinada experimentalmente nesse trabalho mas inferida a partir de uma análise crítica do artigo de Bristow et al.⁽¹⁹⁾ e de observações genéricas quantitativas de seções polidas dos minérios "in natura" e reduzidos.

7) No que se refere ao índice de redutibilidade absoluta dos minérios calcinados finos pode-se verificar que

- Existem dois comportamentos distintos no que se refere ao efeito da calcinação no índice de redutibilidade absoluta dos seis minérios estudados nesta dissertação: os minérios M e P apresentam pequeno aumento para tempos curtos (menores do que 10 minutos) seguido de decréscimo para tempos maiores, os demais minérios apresentam pequeno decréscimo para todos os tempos.
- A ordem dos valores do índice de redutibilidade para os seis minérios estudados não apresenta alterações significativas após a calcinação, a qualquer tempo, e quando esta alterações acontecem ocorrem apenas dentro de uma mesma classe.

Estes dois resultados estão de acordo com os resultados de Bristow et al.⁽¹⁹⁾, para três minérios na faixa de perda ao fogo de 2,08 a 9,59%, mas difere dos resultados encontrados por Goldring & Fray⁽⁶⁾, para treze minérios na faixa de perda ao fogo de 0,21 a 10,6%, que verificaram que alguns minérios podem ter a sua redutibilidade absoluta substancialmente acrescida, outros substancialmente diminuídas e finalmente ainda outros nem substancialmente aumentadas nem diminuídas. As razões para essa discrepância merecem ser investigadas, inclusive com trabalho experimental adicional.

- A ordem dos valores do índice de redutibilidade para os seis minérios estudados não apresenta alterações significativas após a calcinação, a qualquer tempo, e quando estas alterações acontecem ocorrem apenas dentro de uma mesma classe.
- de minérios "in natura", em virtude da presença da sinterização, os poros finos, tanto existentes no minério original quanto induzidos pela desidratação ou ainda pela própria redução, são eliminados, restando ao final do processo, uma quantidade e distribuição de poros na faixa adequada para a redução, ou seja, entre 0,01 e 1-5 μm , característica de cada minério.
- Na redução de minérios calcinados (nos quais durante a calcinação, em virtude da presença da sinterização, os poros finos, tanto existentes no minério original quanto induzidos pela desidratação, foram eliminados), a sinterização atua apenas mais ao final do processo, e apenas sobre os poros induzidos pela redução, restando assim, ao final do processo, para cada minério, uma quantidade e distribuição de poros na faixa adequada para a redução, ou seja, entre 0,01 e 1-5 μm , semelhante à obtida na redução do minério "in natura". Daí a quase igualdade da redutibilidade dos minérios "in natura" e calcinados. Essa conclusão, de novo, não foi determinada experimentalmente nesse trabalho mas inferida a partir de uma análise crítica do artigo de Bristow et al.⁽¹⁹⁾ e de observações genéricas quantitativas de seções polidas dos minérios calcinados e reduzidos.

CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se o seguinte:

- 1 - Estudar a microestrutura e o comportamento mecânico e metalúrgico de partículas finas, menores que 6 mm, de minerais anidros e hidratados de ferro, comumente encontradas nos minérios "in natura" e calcinados. Este estudo tem como finalidade avaliar o comportamento destes minerais isoladamente e compara-los com os resultados obtidos neste trabalho;
- 2 - Estudar detalhadamente a evolução da estrutura dos poros durante a calcinação e redução de minérios de ferro, "in natura" e calcinados, em minérios de ferro com origem geológicas diferentes e em ensaios interrompidos. Este estudo teria como finalidade a elucidação dos fenômenos e fatores atinentes às reações de desidratação e sinterização em minérios de ferro. Como parte deste estudo seriam realizadas observações nas seções polidas das várias amostras;
- 3 - Estudar microscópicamente a parte não-fundida de sínteres produzidos em escala industrial e piloto com os minérios utilizados neste estudo. Este estudo servirá como complementação de dados aos resultados apresentados nesta dissertação, pois os efeitos da calcinação na estrutura dos diferentes tipos de minérios usados neste trabalho serão observados nos minérios inseridos no sinter;
- 4 - Realizar ensaios de resistência mecânica e redutibilidade em partículas de "sinter feed" de minérios de ferro com origem geológicas diferentes com tamanho intermediário entre 2,0 e 4,0 mm. Os resultados a serem obtidos serão uma complementação aos dados referentes ao padrão de relação entre o comportamento mecânico e metalúrgico verificado neste trabalho, onde foram estudadas partículas finas na faixa de 0,5 a 1 mm, que apresentaram

uma tendência de comportamento mecânico e metalúrgico análogo ao observado nos minérios granulados;

5 - Realizar trabalhos adicionais na tentativa de verificar a discrepância entre os valores da redutibilidade de minérios de ferro "in natura" e calcinados encontrados por Goldring & Fray⁽⁶⁾. No estudo apresentado por estes autores, e que deu origem a esta dissertação, alguns minérios apresentaram diferenças significativas nos valores da redutibilidade dos minérios antes e após a calcinação. Este estudo teria um caráter esclarecedor uma vez que os resultados apresentados nesta dissertação, e em estudos realizados por Bristow et al⁽¹⁹⁾, esta tendência não foi confirmada;

6 - Investigar as razões das discrepâncias entre os resultados encontrados para os valores da resistência mecânica e do RDI do minério M, quando estes são comparados com os valores obtidos por Nogueira⁽¹⁵⁾, como o minério B, quando do estudo do comportamento deste minério inserido no sinter como partícula nucleante e formador da parte não-fundida do sinter.

CAPÍTULO 8: ANEXOS

ANEXOS

ANEXO I - RESULTADOS DOS ENSAIOS PARA VERIFICAÇÃO DA REPETIBILIDADE DO
ENSAIO DE TAMBORAMENTO PARA MINÉRIOS FINOS

Ensaio	Índice de resistência ao tamboramento (% > 0,5 mm)					
	Minérios					
	M	N	O	P	Q	R
1	97,63	95,27	94,40	93,80	95,37	89,80
2	97,72	95,37	95,34	94,80	95,75	91,44
3	97,80	96,37	95,60	95,32	95,90	91,49
4	97,64	95,48	95,34	94,00	95,55	90,36
5	96,54	93,45	92,60	93,24	94,40	87,42

ANEXO II - RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICA DE CADA UM DOS TIPOS DE MINÉRIO
DE FERRO NO SEU ESTADO NATURAL E CALCINADO.

TABELA 1 - Análise química do minério M

TEMPO (min)	FeT	FeO	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃
0	67,6	0,05	1,43	--	--
3	68,2	0,01	0,14	--	--
5	68,4	0,01	0,10	0,60	0,69
10	68,0	0,17	0,13	0,98	0,79
15	68,3	0,24	0,10	0,66	0,76
30	68,3	0,32	0,07	--	--

TABELA 2 - Análise química do minério N

TEMPO (min)	FeT	FeO	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃
0	65,2	1,43	2,40		
3	66,8	1,63	0,29		
5	67,0	1,60	0,13	3,08	0,86
10	66,1	1,35	0,15	4,05	1,02
15	66,6	1,85	0,15	3,53	0,97
30	66,5	1,12	0,20		

TABELA 3 - Análise química do minério O

TEMPO (min)	FeT	FeO	PF	SiO2	Al2O3
0	63,6	1,36	3,82		
3	66,8	2,06	0,15		
5	66,5	2,47	0,13	3,75	0,76
10	66,3	2,62	0,18	4,13	0,82
15	66,7	1,92	0,12	3,54	0,84
30	66,6	0,50	0,13		

TABELA 4 - Análise química do minério P

TEMPO (min)	FeT	FeO	PF	SiO2	Al2O3
0	64,2	0,14	4,13		
3	67,0	0,41	0,11		
5	67,3	0,44	0,10	1,99	1,45
10	66,8	0,23	0,16	2,26	1,50
15	65,0	0,32	0,10	3,98	1,74
30	65,3	0,68	0,35		

TABELA 5 - Análise química do minério Q

TEMPO (min)	FeT	FeO	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃
0	66,7	0,05	0,54		
3	66,8	0,19	0,23		
5	67,3	0,23	0,10	2,73	0,42
10	67,3	0,45	0,11	2,72	0,51
15	67,0	0,31	0,10	3,28	0,47
30	66,8	0,41	0,07		

TABELA 6 - Análise química do minério R

TEMPO (min)	FeT	FeO	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃
0	65,3	0,14	0,62		
3	66,3	0,55	0,14		
5	66,1	0,78	0,18	4,35	0,84
10	64,5	0,66	0,19	6,50	1,03
15	66,8	0,68	0,12	3,52	0,74
30	66,0	1,00	0,18		

ANEXO III - REPRESENTAÇÃO DO GRAU DE REDUÇÃO COM O TEMPO MOSTRANDO A REPETIBILIDADE DOS ENSAIOS DE REDUÇÃO.

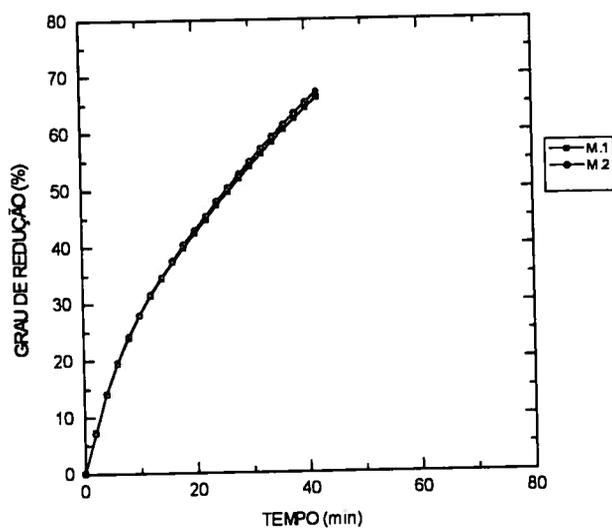


Figura III.1 - Representação do grau de redução em função do tempo para o minério M calcinado a 1300°C durante 30 minutos.

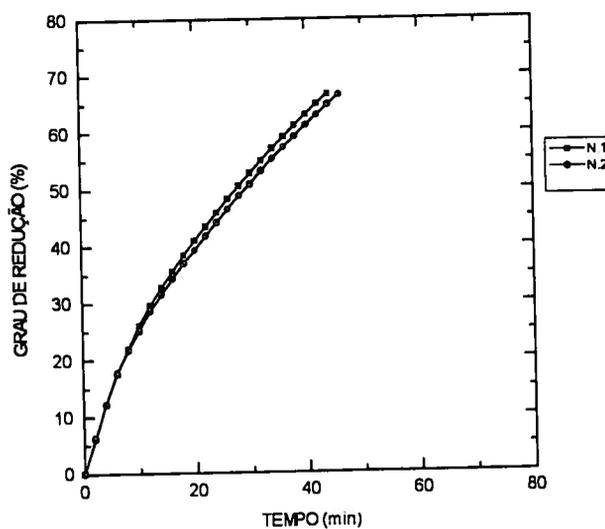


Figura III.2 - Representação do grau de redução em função do tempo para o minério N calcinado a 1300°C durante 3 minutos.

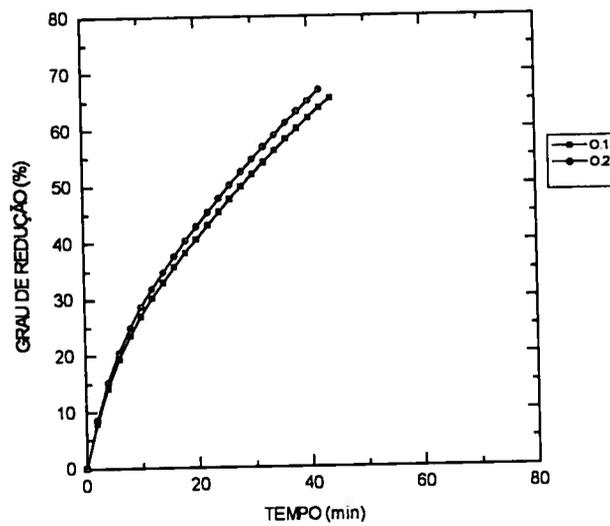


Figura III.3 - Representação do grau de redução em função do tempo para o minério O calcinado a 1300°C durante 5 minutos.

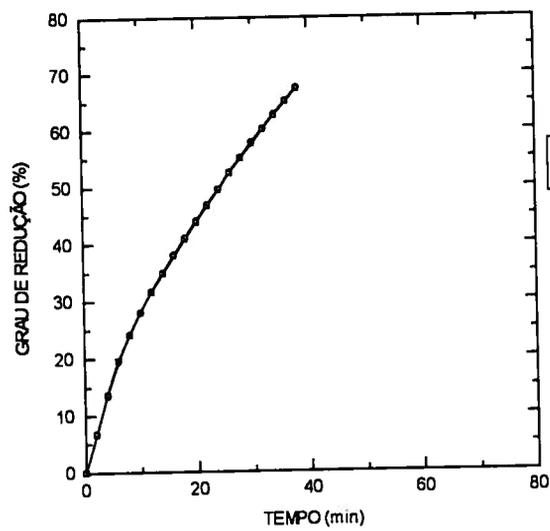


Figura III.4 - Representação do grau de redução em função do tempo para o minério P calcinado a 1300°C durante 15 minutos.

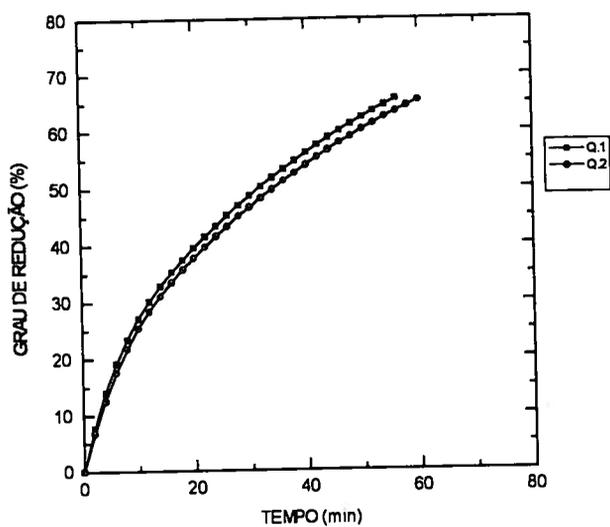


Figura III.5 - Representação do grau de redução em função do tempo para o minério Q "in natura".

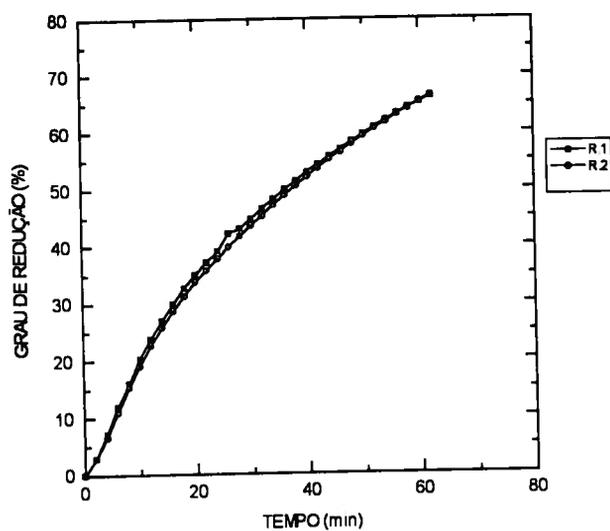


Figura III.6 - Representação do grau de redução em função do tempo para o minério R calcinado a 1300°C durante 10 minutos.

ANEXO IV - CURVAS DO GRAU DE REDUÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA MINÉRIOS
"IN NATURA" E CALCINADOS EM DIFERENTES TEMPOS

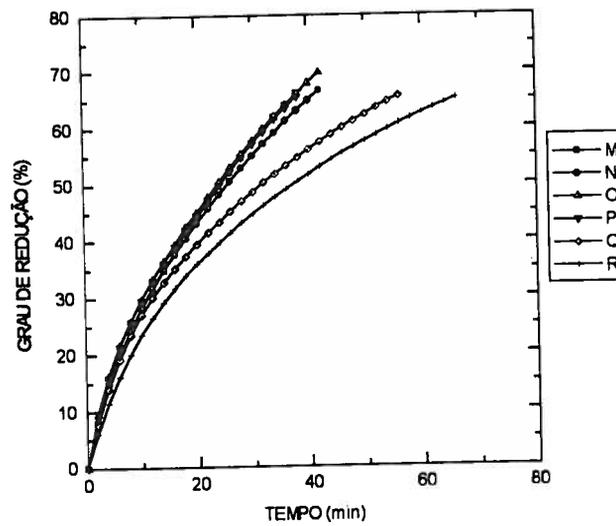


Figura IV.1 - Grau de redução em função do tempo para os minérios "in natura".

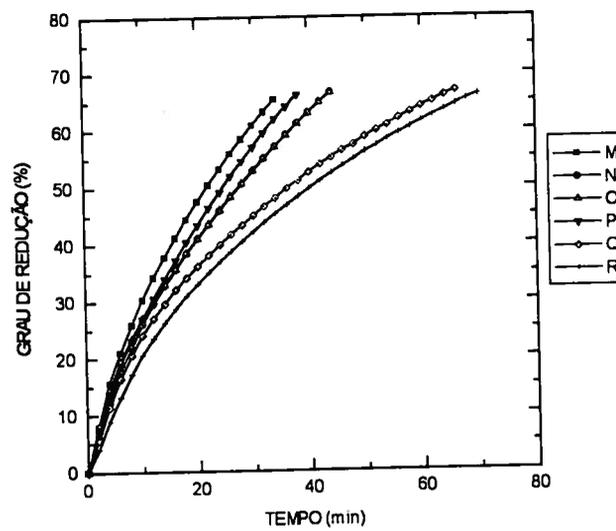


Figura IV.2 - Grau de redução em função do tempo para os minérios calcinados durante 3 minutos.

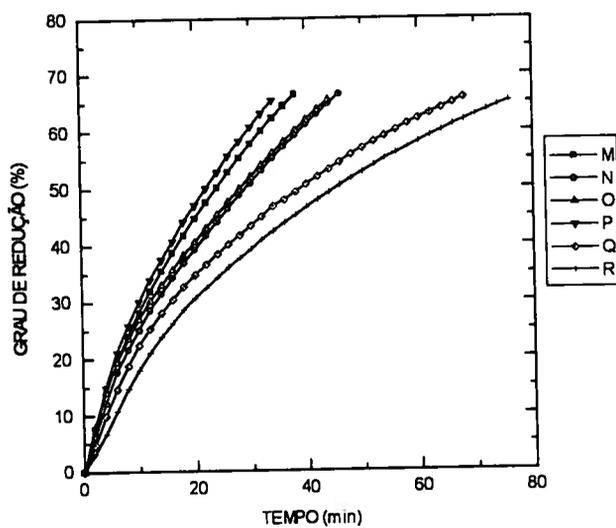


Figura IV.3 - Grau de redução em função do tempo para os minérios calcinados durante 5 minutos.

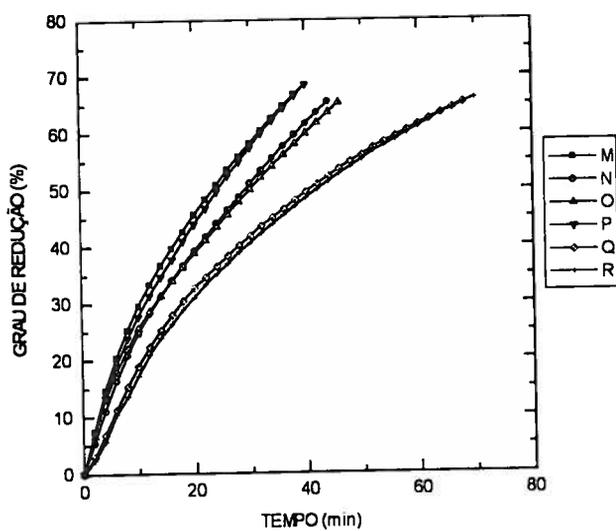


Figura IV.4 - Grau de redução em função do tempo para os minérios calcinados durante 10 minutos.

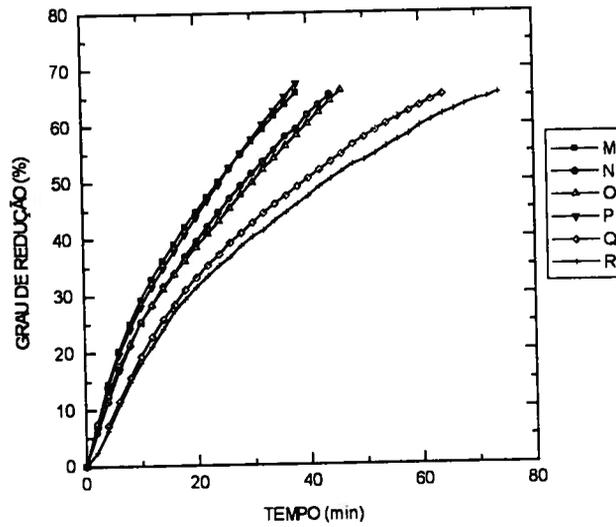


Figura IV.5 - Grau de redução em função do tempo para os minérios calcinados durante 15 minutos.

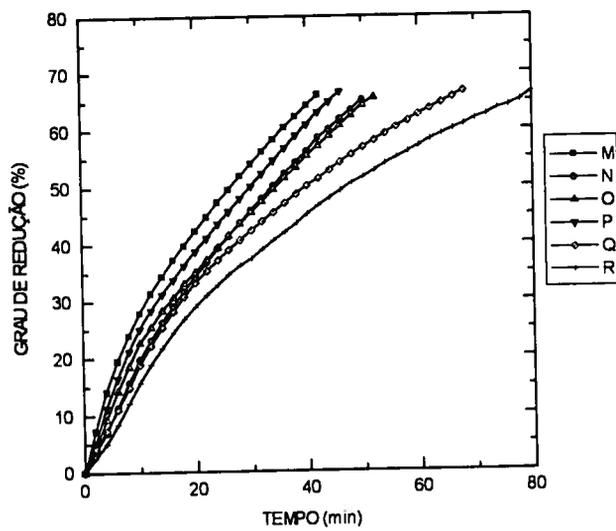


Figura IV.6 - Grau de redução em função do tempo para os minérios calcinados durante 30 minutos.

CAPÍTULO 9: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PINHEIRO, P. Teoria da reação de aglomeração no processo de sinterização. In: MALINI, V.P. & COSTA, L.A. (ed.). **Geologia, beneficiamento, caracterização e análise microestrutural de minério de ferro**. 1. ed. São Paulo, ABM, 1988. 95p.
2. ISHIKAWA, Y. & YOSHIMOTO, H. Present conditions and future trends of iron ore consumption in blast furnace ironmaking. In: **Proceedings of metal bulletin's - first international iron ore symposium**. Amsterdam, March, 1979. METAL BULLETIN. London, Dec. 1979. p 142-55.
3. PINHEIRO, P. Teoria da reação de aglomeração no processo de sinterização. In: MALINI, V.P. & COSTA, L.A. (ed.). **Geologia, beneficiamento, caracterização e análise microestrutural de minério de ferro**. 1. ed. São Paulo, ABM, 1988. 95p.
4. BAGNALL, E.J. Influence of feed material properties on sinter for blast furnaces. In: SASTRY, K.V.S. (ed.) **Agglomeration 77**. Nova Iorque, AIME, 1977. v.2, p. 587-603.
5. PAIXÃO, J.M.J. & PINHEIRO, P. Technological progress in mining high grade iron ores. **Steel Technology International**, p. 25-31, 1989.
6. GOLDRING, D.C. & FRAY, T.A.T. The characterisation of iron ores for production of high quality sinter. **British Steel Corporation**.
7. FILTTON, J.T. & GOLDRING, D.C. Constitution of iron ore pellets in relation to time and temperature of firing. **JISI**, p. 452-59, May 1966.

8. SWALIN, R.A. **Thermodynamics of solids; thermodynamics of surfaces and interfaces.**
2.ed. Minneapolis: John Wiley & Sons, 1972. p 220-54.
9. ISHIKAWA, Y. et al. Recent progress in the sintering technology - high reducibility and improvement of fuel consumption. In: **AIME Ironmaking Proceedings.** Pittsburgh, AIME, 1982. v. 41, p. 80-89.
10. KAWASAKI Steel Corporation. Recent progress in the sintering technology - high reducibility and improvement of fuel consumption. In: **AIME Ironmaking Proceedings.** Pittsburgh, AIME, 1982. v. 41, p. 80-89.
11. NODA H. et al. Assimilative characteristics of iron ores and their influence on sinter qualities. **JISI**, Tóquio, v. 25, p. 1103-10, 1985.
12. ISHIKAWA, Y. et al. Improvement of sinter quality based on the mineralogical properties of ores. In: **AIME Ironmaking Proceedings**, AIME, 1983. v. 42, p. 17-29.
13. ISHIHARA, S. Production of sinter of high reducibility and blast-furnace operation in Japan. In: **Extra high reducing sinter.** Johannesburg, v. 2, 1984. Bélgica, IISI, 1984. p. 1-46.
14. ISHIKAWA, Y. & YOSHIMOTO, H. Present conditions and future trends of iron ore consumption in blast furnace ironmaking. In: **International Iron Ore Symposium**, 1. Londres, Metal Bulletin, 1979. p. 142-155.
15. NOGUEIRA, P.R.S.M. **Relações entre as características das frações grossas do minério e a produtividade e qualidade do sinter.** Belo Horizonte, UFMG, 1987. 190p. Dissertação (mestrado em Engenharia Metalúrgica)

16. KITAMURA et al. Studies and operation of high reducibility sinters. **AIME Ironmaking Proc.**, V. 44, p.405-14, 1985.
17. BUSBY, N.J. & FRAY, T.A.T. Fundamental research into optimization of iron ore sinter by consideration of mineralogy and structure. In: **Pyrometallurgy 1987**. Londres, Inst. Min. Metall., 1987, p. 141-166.
18. PEREIRA, E. A. DA COSTA. Reações entre a fase líquida e os núcleos em sinterização de minério de ferro. In: **Seminário de inovações tecnológicas na área de redução de minério de ferro**, 1, 1992, Santos. **Anais...**São Paulo: ABM, 1992. p. 347-371.
19. BRISTOW, N.J. et. al. Influence of change on the reducibility of iron ores. In: **I&SM**, v. 1. Londres, Metal Bulletin, 1979. p. 142-155.
20. BRISTOW, N.J., WATERS, A.G. Role of SFCA in promoting high-temperature reduction properties of iron ore sinters. **Trans. Inst. Min. Metall.** v. 100, p. C1-C10, Jan-Apr. 1991.
21. LAWAN, B.R., WILSHAW, T.R. **Fracture of Brittle Solids**. Cambridge University Press, 1975.
22. DERR, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock-forming minerals**. London: Longman, 1977. 628p.
23. DAWSON, P.R.; OSTWALD, J.; HAYES, K.M. The influence of the sintering temperature profile on the mineralogy and properties of iron ore sinters. **Proc. Australia. Inst. Min. Metall.**, 289: 163, 1984.

24. ISO 3271. Iron Ores - Determination of tumble strength. ISO, 1984. 7p.

25. ISO 4696. Iron ores - low-temperature desigraion teste. Method using cold tumbing afeter static reduction. ISO, 1984. 6p.

28. ISO 4695. Iron ores - Determination of reductibility. ISO, 1984. 7p.

27. ISO/TC 102/SC 3/WG 12 N 5. Instructions for the round ronbin test. Iron Ores - RDI Method for Low-temperature desigraion teste. ISO, 1993. 4p.

28. HARBORD, N. H.; GOLDRING, D. C. "Formation of magnetite and hematite in iron ores sinters". JISI, p. 349-60, April 1965.

29. SARIBONGI, K.; OMORI, Y., et alli. "Standard methods for identifying the microestrutures of iron ore sinters and pellets". Transactions ISIJ, v. 7, p. 126-33, 1967.

30. REED-HILL, R. E; ABBASCHIAN, R. Mecanismos de fratura In: REED-HILL, R. **Physical metallurgy principles**. 3.ed. Boston: PWS-KENT Publishing Company, 1992. p 772-835.